



Mesures de fréquences et calculs de haute précision en physique atomique et moléculaire

Laurent Hilico

► To cite this version:

Laurent Hilico. Mesures de fréquences et calculs de haute précision en physique atomique et moléculaire. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université d'Evry-Val d'Essonne, 2002. tel-00001922

HAL Id: tel-00001922

<https://theses.hal.science/tel-00001922>

Submitted on 19 Nov 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à diriger des recherches
présentée par Laurent HILICO

Mesures de fréquences et Calculs de haute
précision en physique atomique et moléculaire

Université d'Evry Val d'Essonne

15 Novembre 2002

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs du LPTF et du LKB pour le très bon accueil que j'ai reçu et les excellentes conditions de travail que j'ai trouvées dans leurs laboratoires : Michel Granveaud pour Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences et, successivement, Jacques Dupont-Roc, Michèle Leduc, Elisabeth Giacobino et Franck Laloë pour le laboratoire Kastler Brossel.

Je remercie très chaleureusement les personnes qui, avec leur qualités humaines et leurs compétences m'ont encadré dans mon travail d'enseignant chercheur : Nicolas Billy qui a guidé mes premiers pas dans l'enseignement supérieur et qui m'a laissé beaucoup de liberté pour faire évoluer mes sujets de recherche ; Ouali Acef et André Clairon au LPTF, Dominique Delande et Benoît Grémaud au LKB avec lesquels j'ai découvert les univers tout aussi passionnants de la métrologie des fréquences optiques ou de la mécanique quantique numérique.

Je remercie également les membres du jury qui se sont intéressés à mon travail : Günter Werth, Richard Moss, Juan Alberto Beswick, André Clairon, Dominique Delande et Nicolas Billy.

Je remercie également l'ensemble de mes collègues scientifiques et des personnels techniques et administratifs du LPTF, du LKB et du département de physique et modélisation de l'université d'Evry Val d'Essonne pour l'environnement scientifique et humain qu'ils forment. Je remercie tout particulièrement Catherine Bouland, Monique Bonnamy, Laetitia Morel et Frédérique Augougnon pour les innombrables services administratifs qu'elles m'ont rendus et pour leur perpétuelle bonne humeur.

Ma responsabilité, depuis cinq ans, du DEUG sciences de la matière de l'université d'Evry a été grandement facilitée par la qualité du travail des secrétariats en particulier de Jocelyne Nadaus et Patricia de Roeck, et plus récemment de Claire Guiard. Je les remercie beaucoup.

Enfin, un grand merci à ma femme Claire Bonnefont et à ma fille Adèle qui m'apportent un soutien sans faille.

Table des matières

1	Curriculum	1
2	Liste des publications	2
3	Enseignements	3
4	Responsabilités	4
5	Encadrement	5
6	Collaborations	5
7	English summary	6
I	Contexte général	7
II	Recherches expérimentales	9
1	Métrologie des fréquences optiques	9
1.1	L'étalon secondaire $Rb/2\nu$	10
1.1.1	La mesure de la fréquence de l'étalon	11
1.1.2	Caractérisation métrologique	13
1.2	Contribution à la mesure des raies 2S-12D de l'hydrogène	14
2	Spectroscopie d'ions PAH	17
III	Le problème Coulombien à trois corps	19
1	Motivations et objectifs	19
2	Comment décrire précisément les états de H_2^+ ?	20
2.1	L'approximation de Born-Oppenheimer	20
2.2	Les méthodes exactes	20
3	Les outils	21
3.1	Caractéristiques de nos calculs	21
3.2	L'algorithme de Lanczos	22
3.3	Méthode variationnelle	22
4	Application aux ions moléculaires	23
4.1	Les symétries	23
4.2	Structure du spectre de H_2^+	24
4.3	Les étapes du calcul	24
4.3.1	Invariance par translation, structure angulaire	24
4.3.2	Factorisation des fonctions d'onde radiales	25

4.3.3	Les coordonnées périmétriques	26
4.3.4	Extension des calculs	27
4.4	Application au spectre des ions moléculaires H_2^+ , D_2^+ et HD^+	27
4.5	Probabilités de transition à deux photons	29
4.5.1	Motivations	29
4.5.2	Principe du calcul	29
4.5.3	Ordres de grandeur expérimentaux	30
4.5.4	Polarisabilités et déplacements lumineux	30
4.6	Résonances des ions moléculaires exotiques	31
4.6.1	Intérêts des ions moléculaires exotiques	31
4.6.2	La méthode de la rotation complexe	31
4.6.3	Calcul des résonances	32
4.6.4	Interprétation des résultats	35
4.6.5	Conclusion et perspectives	35
5	Le problème à trois corps en deux dimensions	36
5.1	Motivations	36
5.2	Les nouvelles coordonnées	37
5.3	Résultats	38
IV	Projets de recherche	41
V	Appendices	45
A	Approximation de Born-Oppenheimer	45
B	Factorisation des fonctions d'onde	47
B.1	Factorisation des états P^e	49
B.2	Factorisation des états D^e	50
B.2.1	Couplage (l_1, l_1)	50
B.2.2	Couplage $(l_1, l_1 + 2)$	51
B.3	Conclusion	52

1 Curriculum

Laurent HILICO

né le 11 juillet 1965 à Dijon.

adresse personnelle : 25 rue de Nancy
94700 Maisons-Alfort

adresses professionnelles : Département de physique et modélisation
Université d'Evry Val d'Essonne
rue du père André Jarlan
91025 Evry Cedex

Laboratoire Kastler Brossel
Université P. et M. Curie, T12, C74
4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05

hilico@spectro.jussieu.fr laurent.hilico@physique.univ-evry.fr

Formation

1983 Baccalauréat C, mention AB.

1983-1985 Classes préparatoires à Dijon. Lycée Carnot.
Reçu à l'Ecole Polytechnique.

1985-1986 Service militaire.

1986-1988 Etudes à l'école polytechnique.
Stage au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'ENS et de l'UPMC.

1988-1989 DEA de physique Quantique, Université Paris VI. mention TB (1er).
Stage au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'ENS et de l'UPMC.
Etude d'une cavité bistable pour la réduction du bruit quantique sur un faisceau lumineux.

1990 Ecole d'été de physique théorique des Houches.

1989-1992 Thèse au laboratoire de spectroscopie hertzienne de l'ENS et de l'UPMC,
à Jussieu, sous la direction de Claude Fabre et d'Elisabeth Giacobino.
Soutenance le 22 septembre 1992. Mention très honorable. *Réduction du bruit quantique de la lumière par une cavité bistable.*

Emploi occupés

1989-1992 Bourse de thèse de l'école Polytechnique.

1992-1993 Contrat post-doctoral au BNM/LPTF (Laboratoire Primaire du Temps
et des Fréquences), à l'observatoire de Paris. *Synthèse de fréquences optiques.*

1993 → Maître de conférence à l'Université d'Evry val d'Essonne.
Chercheur au Laboratoire Kastler Brossel.

2 Liste des publications

Articles dans des revues à comité de lecture

Les articles insérés sont indiqués par une \hookrightarrow .

- 1 J.M. Courty, P. Grangier, **L. Hilico**, S. Reynaud, Optics Communications 83, 251, 1991. *Quantum fluctuations in optical bistability : calculations from linear response theory.*
- 2 **L. Hilico**, C. Fabre, E. Giacobino, Europhysics Letters 18, 685, 1992. *Operation of a cold atom laser in a magneto-optical trap.*
- 3 **L. Hilico**, C. Fabre, S. Reynaud, E. Giacobino, Physical Review A 46, 4397, 1992. *Linear input output method for quantum fluctuations in optical bistability with two level atoms.*
- 4 **L. Hilico**, J.M. Courty, C. Fabre, E. Giacobino, I. Abram, J.L. Oudar, Applied Physics B 55, 202, 1992. *Squeezing with $\chi^{(3)}$ materials.*
- 5 **L. Hilico**, P. Verkerk, G. Grynberg, Comptes Rendus de l'Académie des sciences t. 315, II, 285, 1992. *Conjugaison de phase par des atomes de césium ultrafroids dans un piège magnéto-optique.*
- 6 Y. Millerioux, D. Touahri, **L. Hilico**, A. Clairon, R. Felder, F. Biraben, B. de Beauvoir, Optics Communications 108, p 91, 1994. *Towards an accurate frequency standard at $\lambda=778$ nm using a laser diode stabilized on a hyperfine component of the Doppler-free two-photon transitions in Rubidium.*
- 7 O. Acef, **L. Hilico**, M. Bahoura, F. Nez, P. de Natale, Optics Communications 109, p 428, 1994. *Comparison between MIM and Schottky diode as harmonic mixers for visible and microwave sources.*
- 8 **L. Hilico**, D. Touahri, F. Nez, A. Clairon, Review of Scientific Instruments 65, p 3628, 1994. *Narrow line, low amplitude noise semiconductor laser oscillator in the 780 nm range.*
- \hookrightarrow 9 D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, J.J. Zondy, R. Felder, **L. Hilico**, B. de Beauvoir, F. Biraben, F. Nez, Optics Communications 133, p 471, 1997. *Frequency measurement of the $5S_{1/2} f=3 - 5D_{5/2} f=5$ Doppler free two-photon transition in rubidium.*
- 10 B. de Beauvoir, F. Nez, L. Julien, B. Cagnac, F. Biraben, D. Touahri, **L. Hilico**, O. Acef, A. Clairon, J.J. Zondy, Physical Review Letters 78, p 440, 01/1997. *Absolute frequency measurement of the $2S-8S / D$ transitions in hydrogen and deuterium : new determinations of the Rydberg constant.*
- 11 B. de Beauvoir, F. Nez, **L. Hilico**, L. Julien, F. Biraben, B. Cagnac, J.J. Zondy, D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, European Physical Journal D. vol 1, n°2, p 227-9, 02/98. *Transmission of an optical frequency through a 3 km long optical fiber.*
- \hookrightarrow 12 **L. Hilico**, R. Felder, D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, F. Biraben, European Physical Journal AP 4, 219-225 (1998). *Metrological features of the rubidium two-photon standards of the BNM-LPTF and Kastler-Brossel Laboratories.*
- 13 B. de Beauvoir, **L. Hilico**, L. Julien, F. Biraben, B. Cagnac, F. Nez, J.J. Zondy, D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, Laser physics 8, 561 (1998). *High resolution spectroscopy of hydrogen and deuterium atoms.*

- 14 C. Schwob, L. Jozefowski, O. Acef, **L. Hilico**, B. de Beauvoir, F. Nez, L. Julien, A. Clairon, F. Biraben, IEEE transaction on instrumentation and measurement, vol 48, p178-181, 1999. *Frequency measurement of the 2S-12D transitions in hydrogen and deuterium, new determination of the Rydberg constant.*
- 15 C. Schwob, L. Jozefowski, B. de Beauvoir, **L. Hilico**, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, Physical Review Letters vol 82, p 4960-4963, 1999. *Optical frequency measurement of the 2S-12D transition in hydrogen and deuterium : Rydberg constant and Lamb shift determinations.* ↔
- 16 B. de Beauvoir, C. Schwob, O. Acef, L. Jozefowski, **L. Hilico**, F. Nez, L. Julien, A. Clairon and F. Biraben, European physical journal D12, p 61, 2000. *Metrology of the hydrogen and deuterium atoms : Determination of the Rydberg constants and Lamb shifts.*
- 17 **L. Hilico**, N. Billy, B. Grémaud, and D. Delande, Eur. Phys. J. D12, 449 (2000) *Ab initio calculation of the J=0 and J=1 states of the H_2^+ D_2^+ and HD^+ molecular ions.* ↔
- 18 **L. Hilico**, N. Billy, B. Grémaud, D. Delande, J. Phys. B 34, 1-17, (2001)) *Polarizabilities, light shifts and two-photon transition probabilities between J=0 states of the H_2^+ and D_2^+ molecular ions.* ↔
- 19 G. Hagel, C. Schwob, L. Jozefowski, B. de Beauvoir, **L. Hilico**, O. Acef, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, O. Acef, A. Clairon, Laser Physics **11**, 1076 (2001). *Metrology of hydrogen atom : determination of the Rydberg constant and Lamb shifts.*
- 20 **L. Hilico**, B. Grémaud, T. Jonckheere, N. Billy, D. Delande, Phys. Rev. A. **66**, 022101 (2002). *Quantum three body problem in 2 dimensions.* ↔

Parmi les comptes rendus de congrès :

O. Acef, A. Clairon, **L. Hilico**, DG. Rovera, G. Kramer, B. Lipphardt, A. Shelkovich, E. Koval'chuk, E. Petrukhin, D. Tyurikov, M. Petrovskiy, M. Gubin, CPEM Digest, p 258, IEEE (New York 1998). *Absolute frequency measurements and comparisons of He-Ne/ CH_4 ($\lambda=3.39 \mu m$), CO_2/OsO_4 ($\lambda=10.6 \mu m$) frequency stabilized lasers and Cs primary standards.*

Un article pédagogique

D. André, N. Billy, D. Borgis, M. Chamarro, M. Condat, D. Delande, M.P. Gaiageot, O. Hardouin-Duparc, **L. Hilico**, S. Ménard, P. Monceau, P. Nédellec, et V. Voliotis. Huitièmes Journées nationales, " Informatique et Pédagogie des Sciences Physiques " (I.N.R.P.), Montpellier (Mar. 1998). Editions de l'I.N.R.P. *Un Nouveau concept en licence-maîtrise de physique : Les travaux d'expérimentation numérique.*

3 Enseignements

Mon expérience de l'enseignement supérieur a débuté au cours de ma thèse lorsque j'ai accepté la proposition de Bernard Cagnac, professeur à l'université Pierre et Marie Curie de faire des travaux dirigés de physique atomique et moléculaire en maîtrise de physique dans le cadre de vacances (années 1991-1993).

Après ma thèse, de 1992 à 1997, j'ai assuré pendant 5 ans les travaux dirigés d'optique quantique du DEA de physique quantique, sous la responsabilité de Claude Fabre,

professeur à l'université Pierre et Marie Curie. J'ai également assuré un préceptorat en optique à l'ESPCI sous la responsabilité de Claude Boccara (année 1992-1993).

Depuis que je suis maître de conférence à l'université d'Evry Val d'Essonne, j'enseigne essentiellement en premier cycle (DEUG SDM ou MIAS) ainsi que dans les licences de physique et de sciences physiques. Au moment où j'ai été nommé à ce poste, l'université d'Evry avait deux ans et ses enseignements étaient en plein développement. J'ai ainsi été amené à créer de toutes pièces des nouveaux enseignements, et en particulier des cours, tels les cours d'analyse numérique appliquée à la physique en DEUG, et de mécanique lagrangienne et quantique en licence de physique. Le cours de licence contient des enseignements numériques intégrés appelés Travaux d'Expérimentation Numérique, utilisant les langages C et Maple. J'ai également créé des enseignements expérimentaux, sous forme de TP conventionnels en DEUG et sous forme de projets de TP en licence de Sciences Physiques. Le détail des enseignements que j'ai assumés est donné dans le tableau (1) ci-dessous.

Niveau	Intitulé	Années
DEUG SDM 1	TD de mécanique du point et thermodynamique	1993-1996
	Cours et TD d'analyse numérique appliquée à la physique	1993-1997
DEUG SDM 2	TD de mécanique des solides	1993-1995
	TD de relativité	1996-2001
	Cours de relativité	1998-2001
	TP de physique	1993-1997
		1999-2002
	TD d'électromagnétisme	1998-2002
	Cours d'électromagnétisme	2000-2002
	TP de propagation	2000-2002
Licence de physique	Cours et TD de mécanique quantique et lagrangienne	1995-2001
	Travaux d'expérimentation numérique (TD-TP numériques)	1995-2002
Lic. de Sc. physiques	Méthodes spectroscopiques (optique, RMN, de masse ...)	1993-1995
	Projets expérimentaux	1994-2001

TAB. 1 – *Tableau récapitulatif des enseignements.*

4 Responsabilités

- ▷ Membre élu du conseil du laboratoire Kastler Brossel, de 1993 à 1997.
- ▷ Membre élu du conseil de l'UFR Sciences fondamentales et appliquées de l'Université d'Evry, depuis 1997.
- ▷ Responsable du DEUG Sciences de la Matière de l'Université d'Evry depuis septembre 1998. Cette responsabilité s'étend également au premier semestre du DEUG MIAS 1 qui est commun avec celui du DEUG SDM 1, et concerne donc environ 260 étudiants. Ma responsabilité consiste en l'organisation de la filière (règlement du contrôle des connaissances, emplois du temps, accueil des étudiants en début d'année, tutorat, organisation des examens et présidence du jury, organisation des commissions pédagogiques) et l'information et l'orientation des étudiants (salons lycéens, admission, orientation).

Au cours de l'année universitaire 1999-2000, en collaboration avec les enseignants

du DEUG SDM, j'ai remodelé la maquette et les programmes du DEUG et me suis occupé de la reconduction de l'habilitation de ce diplôme par le ministère. Enfin, j'ai mis en place un contrôle continu assez soutenu afin que les étudiants aient un retour en temps réel de la qualité de leur travail.

La gestion quotidienne du DEUG est assurée par deux secrétaires de scolarité extrêmement autonomes et efficaces : Jocelyne Nadaus et Patricia de Roeck. Elles me facilitent le travail tout au long de l'année et rendent ma responsabilité compatible avec le métier d'enseignant chercheur.

- ▷ Depuis septembre 2001, je suis directeur adjoint du département de physique et modélisation de l'Université d'Evry. Je m'occupe plus particulièrement des questions techniques liées à l'entrée du département de physique dans un nouveau bâtiment en 2001, et suis de très près la politique de développement de nouveaux TP, tant en DEUG qu'en second cycle.
- ▷ Depuis 1993, j'ai présidé deux jurys de baccalauréat.

5 Encadrement

- ◇ 1992-1993, Driss Touahri, étudiant en thèse au BNM/LPTF, encadrement partiel. *Conception d'une cavité de très grande finesse, et de l'électronique d'asservissement d'une diode laser.*
- ◇ 1994-1995, Emmanuel Mandonnet, étudiant ENS Lyon, 3 mois. *Spectroscopie d'ions PAH.*
- ◇ 1996-1997, Benoît Bambrzak, étudiant maîtrise d'Evry, 2 mois. *Stabilité des étalons utilisant la transition à deux photons du rubidium.*
- ◇ 1997-1998, Philippe Thomen, étudiant maîtrise d'Evry, 2 mois. *Hamiltonien des états S et P^o de HD^+ .*
- ◇ 1999-2000, Fabrice Brassart, étudiant maîtrise d'Evry, 2 mois. *Etude des états D de H_2^+ .*
- ◇ 2001-2002, Olivier Laulan, étudiant maîtrise d'Evry, 2 mois. *Etude du trion en dimension 2.*
- ◇ 2001-2002, Senem Kılıç, étudiante au DEA Physique des atomes, molécules et applications, 6 mois. *Etude du premier niveau excité de l'état triplet S pair de H_2^+ .*

6 Collaborations

- De 1995 à 1997, j'ai travaillé au BNM/LPTF dans le cadre d'une collaboration entre ce laboratoire et le Laboratoire Kastler Brossel.
- En 1996 et 1997, j'ai participé à la comparaison d'étalons secondaires de fréquence à $3.39 \mu\text{m}$, en collaboration avec Raymond Felder du BIPM (bureau international des poids et mesures) et l'équipe de M. Gubin de l'Institut Lebedev de Moscou.
- Le développement du calcul des états de l'hélium en deux dimensions se fait en collaboration avec l'Institut de Physique Marian Smoluchowski de Cracovie, avec Jacub Zakrzewski et Krzysztof Sacha, dans le cadre d'un contrat Polonium.

7 English summary

In this manuscript, I present the research work I carried out after the PhD thesis that I defended in 1992. There are two main parts. The first one concerns the experimental work and the second part the theoretical work.

From 1992 to 1993, I had a post-doc position at the BNM/LPTF in Paris in the optical frequency measurement group of André Clairon to work on a new frequency standard around 780 nm. In september 1993, I became a lecturer at the Université d'Evry Val d'Essonne with a research position at the Kastler Brossel Laboratory. I worked during 2 years on a PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons) spectroscopy experiment with Nicolas Billy (see section (2)). At the beginning of 1995, we decided to stop this experiment.

I then decided to come back to BNM/LPTF to work on the absolute frequency measurement of the rubidium two-photon transition frequency standard at 778 nm ($Rb/2\nu$) that took place at the beginning of 1996 (see section (1.1.1)). I then studied the metrological feature of the $Rb/2\nu$ (see section (1.1.2)). At the same time, I implemented and then run, at the BNM/LPTF, a part of the frequency chain developped at the LKB by the group of F. Biraben to measure the $2S \rightarrow 12D$ transition frequencies in hydrogen (see section (1.2)). (The two laboratories are linked by two optical fibers).

In september 1997, I joined the group of Dominique Delande at the LKB together with Nicolas Billy. During the past five years, I worked on the quantum three body Coulomb problem. More precisely, I first calculated very accurately the H_2^+ molecular ion vibrational energy levels and wave functions for total angular momenta $J = 0$ and 1 (see section (4)). I then computed the two-photon transition probabilities between the $J = 0$ states and I predicted that such a transition should be observable (see section (4.5)). In the last part of this manuscript, I briefly analyse how a spectroscopy experiment on H_2^+ could give a new accurate determination of the proton to electron mass ratio. This experiment is now in progress in Evry.

I have also applied the quantum three body Coulomb calculations to the case of the exotic molecular ions produced in muon or pion experiments (see section (4.6)). In that case, for the experimentalists, the relevant states are the resonances above the first dissociation threshold.

Finally, during the last year, I developped a new description of the three body Coulomb problem in two dimensions (see section (5)).

Although the theoretical and experimental works presented here can seem very different, for me, they both belong to the same field of physics : metrology of fundamental constants.

Première partie

Contexte général

En 1993, après avoir soutenu ma thèse dans le domaine de l'optique quantique, j'ai eu la chance de passer un an au BNM-LPTF, Laboratoire Primaire du Temps et des Fréquences situé à l'observatoire de Paris. C'est là, sous la direction d'André Clairon que j'ai découvert un champ de recherche fascinant : la métrologie des fréquences optiques. Durant cette année, j'ai largement complété mes connaissances en physique expérimentale, et j'ai surtout découvert combien la course à l'exactitude dans les mesures est loin d'être une activité rébarbative, mais est extrêmement fédératrice pour la physique. En effet, pour progresser dans la détermination d'une quantité physique, il est nécessaire d'optimiser à la fois les techniques expérimentales mises en oeuvre, et les approches théoriques permettant de dépouiller les résultats. De 1995 à 1997, de retour au BNM-LPTF après avoir travaillé un an et demi sur une expérience de spectroscopie des ions PAH, j'ai participé avec beaucoup de plaisir à l'aventure de la mesure de la fréquence absolue d'un étalon secondaire de fréquence dans le domaine optique, puis à la caractérisation métrologique de cet étalon.

Ce travail achevé, début 1997, j'ai naturellement choisi la plus métrologique des propositions de recherche que m'offrait l'équipe de Dominique Delande au LKB, c'est à dire celle sur la spectroscopie à haute résolution de l'ion moléculaire H_2^+ et son application à la détermination du rapport de la masse du proton à celle de l'électron. J'ai alors découvert un champ de recherches tout aussi fascinant que celui de la métrologie des fréquences optiques : le problème à trois corps en mécanique quantique. Obtenir par des calculs *ab initio* des résultats d'intérêt métrologique oblige ici à optimiser tant les approches analytiques du problème que les moyens de calcul numérique mis en oeuvre.

Les deux grands thèmes de recherche que j'ai abordés, s'ils semblent éloignés par les méthodes - expérimentales ou théoriques - employées, sont en fait très proches en terme de démarche de recherche puisqu'ils consistent tous les deux à mettre en oeuvre les meilleures techniques connues pour fournir un résultat avec le plus grand nombre de chiffres significatifs possible. Le fil directeur de mes activités de recherche depuis 10 ans est donc clairement la métrologie.

Deuxième partie

Recherches expérimentales

1 Métrologie des fréquences optiques

Le travail expérimental que j'ai effectué en 1992-1993 puis entre 1995 et 1997 au BNM/LPTF s'inscrit dans le domaine des mesures de fréquences optiques. Ce domaine de recherche a connu de constants progrès au cours des dernières décennies. Un récent article de revue ¹ du groupe de John L. Hall [1] décrit les outils et les méthodes mises en oeuvre depuis les premières chaînes de mesure de fréquences optiques dans l'infrarouge lointain, jusqu'aux plus récents développements des mesures de fréquences du domaine visible qui mettent en oeuvre la technique des lasers femto-seconde à modes bloqués. La chaîne de mesure de fréquence développée au BNM/LPTF a permis de relier l'étalon primaire de fréquence (horloge à césium) tout d'abord au domaine de l'infrarouge lointain [2] puis au domaine visible. C'est ainsi qu'en 1992, cette chaîne a permis de mesurer la fréquence absolue d'un étalon secondaire à 473 THz (633 nm) basé sur un laser à hélium-néon stabilisé sur une transition de l'iode [3]. Avec une incertitude de 5 kHz, soit 10^{-11} en valeur relative, cette mesure présentait un gain d'un facteur 10 en incertitude par rapport aux résultats antérieurs. Elle a eu des répercussions immédiates en permettant d'améliorer la détermination de la constante de Rydberg par spectroscopie de l'hydrogène [4]. Cela étant, deux constats se sont imposés. Premièrement, malgré le gain en précision, l'incertitude sur la fréquence de l'étalon $HeNe/I_2$ restait la principale source d'incertitude sur le Rydberg. Deuxièmement, l'analyse des données de la mesure a montré que l'incertitude finale était essentiellement liée à la reproductibilité de l'étalon $HeNe/I_2$ lui-même, et que les performances potentielles de la chaîne de mesure étaient bien meilleures.

L'idée de développer un étalon de fréquence plus stable que $HeNe/I_2$ et de fréquence mieux adaptée à la spectroscopie des raies de l'hydrogène s'est alors imposée. Le choix s'est naturellement porté sur un laser à 778nm stabilisé en fréquence sur une transition à deux photons entre les niveaux $5S_{1/2}$ et $5D_{5/2}$ du rubidium. Cet étalon est appelé $Rb/2\nu$ dans la suite. De retour au BNM/LPTF en 1995, j'ai participé à la mesure de la fréquence absolue de cet étalon, et j'ai ensuite analysé en détail ses performances métrologiques.

Je rappelle ici le sens de cinq termes du vocabulaire de la métrologie qui reviennent souvent dans ce chapitre² : exactitude, incertitude, stabilité, répétabilité et reproductibilité. L'*exactitude* désigne l'étroitesse de l'accord entre le résultat d'un mesurage et d'une valeur vraie du mesurande. L'*incertitude* de mesure est le paramètre associé au résultat d'un mesurage qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient être raisonnablement attribuées au mesurande. Pour une grandeur physique quelconque, on attend d'un étalon qu'il fournisse une valeur de référence qui ne varie pas au cours du temps, ni à court terme, ni à long terme, et on attend également que deux étalons différents fournissent des valeurs de référence égales. La *stabilité* de l'étalon mesure sa capacité à délivrer une valeur constante. L'outil mathématique utilisé pour quantifier la stabilité d'un étalon est la variance d'Allan $\sigma(\tau)$. Cet outil est particulièrement bien décrit dans la référence [6].

¹Cet article ne mentionne pas la chaîne de mesure de l'étalon utilisant la transition à deux photons du rubidium dont il est question plus loin !

²Le vocabulaire employé n'est pas toujours conforme aux recommandations du guide officiel du vocabulaire de métrologie [5]. Les définitions de l'exactitude et de l'incertitude en sont directement issues.

Schématiquement, la variance d'Allan $\sigma(\tau)$ d'un signal est la variance d'un échantillon de valeurs moyennes du signal calculées sur des intervalles de temps de durée τ successifs. Les variations de σ avec τ donnent de précieux renseignements sur la nature statistique du bruit affectant le signal délivré par l'étalon. La *répétabilité* mesure la capacité de l'étalon à délivrer la même valeur chaque fois qu'on l'utilise. Elle est liée à la stabilité à long terme. La *reproductibilité* d'un type d'étalon mesure l'écart entre les valeurs délivrées par deux étalons identiques.

1.1 L'étalon secondaire $Rb/2\nu$

L'étalon $Rb/2\nu$ est intéressant du point de vue métrologique. En effet, les caractéristiques physiques du rubidium et la technologie des diodes laser se conjuguent pour permettre d'observer les transitions à deux photons avec un fort rapport signal sur bruit, garant d'une bonne stabilité et d'une bonne reproductibilité :

- Les transitions à deux photons du rubidium peuvent être observées "sur fond noir" par fluorescence à 420 nm lors de la cascade $5D_{5/2} \rightarrow 6P_{3/2} \rightarrow 5S_{1/2}$, comme indiqué sur la figure (1).
- La pression de vapeur saturante du rubidium permet de travailler en cellule à des températures de l'ordre de 100°C.
- Les transitions sont suffisamment intenses pour être excitées à l'aide de diodes laser de quelques mW [7].
- L'utilisation d'une cavité optique résonante permet de sonder les transitions avec des faisceaux contre-propageants de géométrie parfaitement adaptée pour supprimer l'effet Doppler du premier ordre, et obtenir des raies étroites de largeur (500 kHz) proche de la largeur naturelle du niveau excité.

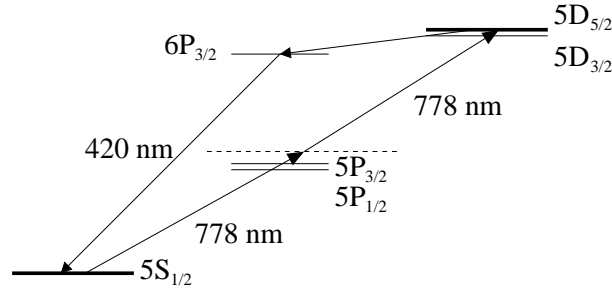


FIG. 1 – Schéma des niveaux impliqués dans la transition à deux photons $5S \rightarrow 5D$ du rubidium, et la cascade de fluorescence.

Trois étalons de fréquence (appelés L_1 , L_2 et KB) ont été développés dans le cadre d'une collaboration entre le BNM/LPTF, le BNM/INM et le LKB à partir de 1992. Ce travail a permis d'étudier en détail la structure hyperfine des transitions [8], et d'évaluer les qualités métrologiques des étalons. En parallèle, le BNM/LPTF a développé une chaîne de mesure pour déterminer la fréquence des trois étalons secondaires par rapport à la fréquence connue d'un laser à CO_2 stabilisé sur une transition de la molécule OsO_4 . Ce travail a fait l'objet de la thèse de Driss Touahri [9].

Mon travail autour de l'étalon secondaire de fréquence revêt deux aspects. Dans un premier temps, j'ai participé à la mesure des fréquences des trois étalons. Dans un second temps, j'ai caractérisé de manière détaillée leurs performances métrologiques.

1.1.1 La mesure de la fréquence de l'étalon

La fréquence de l'étalon $Rb/2\nu$, dans la gamme des 385 THz est proche de la treizième harmonique de la fréquence d'émission d'un laser à CO_2 opérant sur la raie $R(42)$ à 29.6 THz. Le principe de la mesure [10] s'appuie sur l'égalité $13 = 4 \times 3 + 1$: La fréquence ν_R du laser à CO_2 sur la raie $R(42)$ est fixée par asservissement en phase sur un laser de référence dont la fréquence absolue est connue : le laser CO_2 stabilisé sur une raie de la molécule OsO_4 . De là, on mesure la fréquence d'un laser à centres colorés oscillant aux environs de $4\nu_R$ à 118.4 THz ($2.53\mu m$) par battement avec l'harmonique 4 du laser CO_2 . Le mélangeur non linéaire qui permet d'observer ce battement est une diode MIM (métal-isolant-métal). A l'aide d'un diviseur de fréquence par 3, la fréquence d'une diode laser à 842.9 nm ($12\nu_R \approx 355.7$ THz) est comparée par battements à celle du laser à centres colorés. On synthétise ainsi l'harmonique 12 du laser à CO_2 de départ. L'harmonique 13 est obtenue en sommant dans un cristal non linéaire le laser CO_2 et le laser à 842.9 nm. L'onde générée permet de mesurer par battement la fréquence d'une diode laser à 778.065 nm (385.305 THz). Il reste alors à mesurer un battement à 20 GHz entre ce dernier laser et les étalons $Rb/2\nu$ pour déterminer leur fréquence absolue. Le premier article inséré [10] contient le schéma de l'expérience.

Le développement de l'étalon $Rb/2\nu$ et de la chaîne de mesure sont des travaux auxquels plus de 10 chercheurs ont participé. J'y ai contribué en trois points :

- En 1993, avec Driss Touahri, j'ai conçu la cavité de haute finesse et l'asservissement électronique [11] qui permettent de stabiliser les deux lasers à 852.9 nm et 778.06 nm, et d'en réduire les largeurs de raie.
- Au cours de l'automne 1995, j'ai mis en place le système de démodulation et de mesure des fréquences de battement, ainsi que le système d'acquisition des données. Il utilise huit compteurs de fréquence synchronisés à mieux qu'une microseconde près. Cela permet d'assurer des erreurs de comptage inférieures au Hertz, même si les fréquences de battement dérivent de plusieurs MHz/s.
- Enfin, j'ai appris à maîtriser les différents maillons de la chaîne pour être opérationnel le jour de la mesure.

Six battements de fréquence interviennent donc pour relier la fréquence d'un des étalons $Rb/2\nu$ à celle du laser à CO_2 de référence. Deux autres battements permettent de relier les trois étalons entre eux. Nous avons choisi de mesurer l'ensemble des battements de manière synchrone. Une méthode alternative consiste à utiliser tous les battements sauf un pour réaliser des asservissements en phase des lasers les uns sur les autres avec des écarts de fréquence connus, et de n'utiliser qu'un seul comptage de battement pour relier la référence à l'étalon qu'on souhaite mesurer. Cette méthode élégante sur le papier n'a pas été retenue car la défaillance d'un laser peut provoquer le décrochement en chaîne des autres.

Chacun des maillons de la chaîne de fréquence utilise des techniques d'optique non linéaire et de battement de fréquence bien maîtrisées. Le seul point réellement délicat est le mélange harmonique d'ordre 5 entre le laser à CO_2 et le laser à centres colorés réalisé dans la diode MIM, à cause de la grande fragilité du détecteur. La difficulté de l'expérience est de réussir à faire fonctionner l'ensemble des maillons simultanément (11 lasers, 9 battements, plus de 15 asservissements). Après que chaque étape ait fonctionné individuellement, plus de six mois de mise au point ont été nécessaires pour parvenir, en janvier 1996, à faire fonctionner la chaîne pendant des laps de temps de 17 à 500 s,

totalisant, sur 2 journées, plus de quatre heures de mesure.

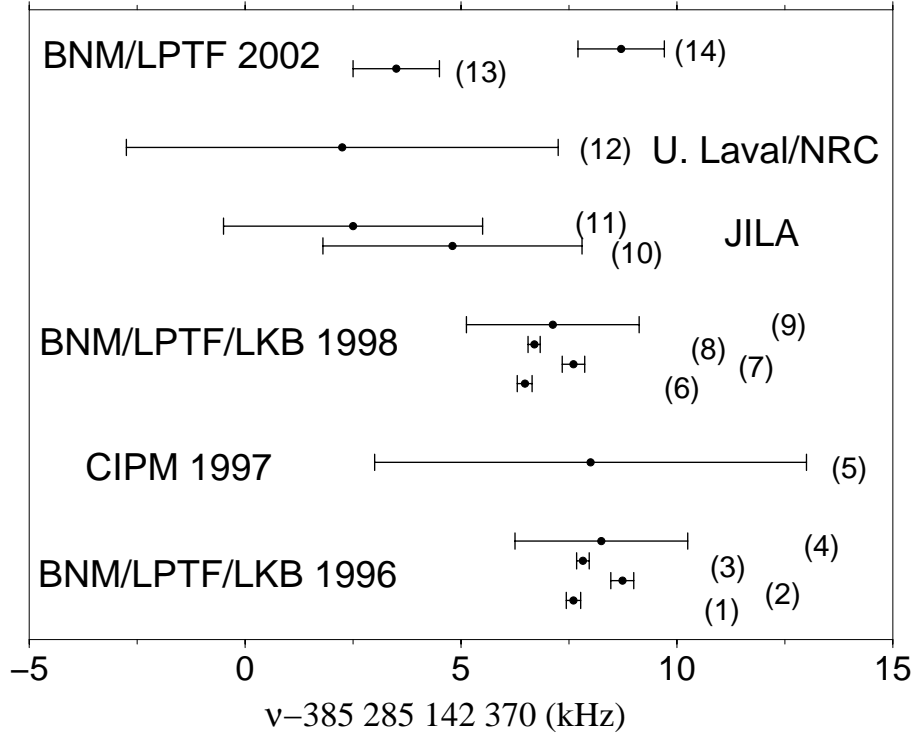


FIG. 2 – Résultats des différentes mesures de la fréquence de l'étalon $Rb/2\nu$. Les numéros renvoient aux données de la table (2).

Date	étalon	fréquence ν (kHz)	$\Delta\nu$ (kHz)		ref.
1996	L ₁	385 285 142 377.60	0.169	1	[10]
	L ₂	385 285 142 378.73	0.262	2	
	KB	385 285 142 377.82	0.143	3	
	moyenne	385 285 142 378.25	2	4	
1997	CIPM	385 285 142 378.	5	5	[12]
1998	L ₁	385 285 142 376.47	0.169	6	[13]
	L ₂	385 285 142 377.60	0.262	7	
	KB	385 285 142 376.69	0.143	8	
	moyenne	385 285 142 377.12	2	9	
2000	Hall Ti :Sa	385 285 142 374.8	3	10	[14]
	Hall DL	385 285 142 372.5	3	11	
2000	Madej	385 285 142 372.25	5	12	[15]
2002	L _T	385 285 142 373.5	1	13	[16]
	L ₂	385 285 142 378.703	1	14	

TAB. 2 – Fréquence des différents étalons $Rb/2\nu$ qui ont été mesurées, avec les incertitudes. Les points correspondants sont portés sur la figure (2).

La figure (2) présente les résultats des mesures successives des différents étalons $Rb/2\nu$ qui ont été construits dans le monde. En 1996, nous avons déterminé les fréquences de L₁, L₂ et KB avec une incertitude de l'ordre de 300 Hz, liée à la répétabilité individuelle des

étalons. Les écarts de fréquence entre deux étalons (qui permettent d'estimer la reproductibilité des systèmes) sont notablement plus grands, de l'ordre du kHz. La fréquence "moyenne" des trois étalons mesurés a donc été publiée avec une incertitude conservative de 2 kHz [10]. Dès 1997, la fréquence "moyenne" de la raie $5S_{1/2}(F=3) \rightarrow 5D_{5/2}(F=5)$ a été recommandée par le CIPM (Comité international des poids et mesures) [12], avec une incertitude de 5 kHz. En 1998, la fréquence du laser à CO_2 asservi sur la raie d' OsO_4 a été remesurée [13] et corrigée de -87 Hz. Par suite, les fréquences des étalons L_1 , L_2 et KB doivent être abaissées de 1131 Hz.

Depuis 1996, d'autres étalons $Rb/2\nu$ ont été construits et mesurés par d'autres équipes : le groupe de J.L. Hall du JILA possède deux étalons, l'un utilisant un laser Titane-Saphir et l'autre une diode laser [14]. La fréquence de ces étalons a été mesurée à l'aide d'un peigne de fréquences issu d'un laser femto-seconde. Là aussi, les fréquences des deux étalons diffèrent de 2.5 kHz. Les valeurs obtenues, avec une incertitude de 3 kHz, sont compatibles avec la valeur recommandée par le CIPM compte tenu de la correction de 1131 Hz.

Le groupe de M. Têtu de l'université Laval au Québec a développé un étalon à $1.56 \mu m$ qui, par doublage de fréquence est asservi sur une transition à deux photons du rubidium. Cet étalon a été mesuré avec la chaîne du NRC à Ottawa [15]. La fréquence obtenue avec une incertitude de 2 kHz est également compatible avec les valeurs recommandées par le CIPM.

Enfin, le BNM/LPTF a récemment développé un étalon transportable L_T , et a remesuré les fréquences de L_1 , L_2 et L_T avec la technique des lasers femto-seconde [16]. Les résultats obtenus pour L_1 et L_2 sont très proches des résultats de 1996 corrigés.

L'analyse de toutes ces mesures indépendantes indique que l'étalon $Rb/2\nu$ possède une très bonne répétabilité, mais une reproductibilité beaucoup moins bonne, de l'ordre de 5 kHz. Par ses qualités métrologiques, l'étalon $Rb/2\nu$ est un instrument qui a trouvé immédiatement des applications. Les résultats de la mesure de l'étalon du LKB interviennent dans la détermination de la constante de Rydberg par spectroscopie de la raie $2S \rightarrow 8S/D$ de l'hydrogène [17], puis par spectroscopie de la raie $2S \rightarrow 12S/D$ [18]. On peut également citer la mesure des raies $2S_{1/2} \rightarrow 8P_{1/2}$ du césium [19] qui sont en quasi coïncidence avec l'harmonique 2 de la fréquence de l'étalon $Rb/2\nu$.

1.1.2 Caractérisation métrologique

Après la phase de mesure de la fréquence des étalons $Rb/2\nu$, j'ai mené une étude détaillée des performances métrologiques des deux étalons du BNM/LPTF, en terme de stabilité, de répétabilité et de reproductibilité. Les résultats sont regroupés dans le deuxième article inséré [20]. Un travail équivalent a été mené récemment pour l'étalon du groupe de M. Têtu [21].

Le signal d'erreur qui permet d'asservir la fréquence de la diode laser sur la transition atomique est l'intensité de la fluorescence à 420 nm. J'ai montré, d'une part, que l'excellente stabilité de fréquence entre les étalons L_1 et L_2 ($3 \times 10^{-13} \tau^{-1/2}$) correspond à la performance attendue compte tenu de la densité spectrale de bruit de fluorescence, et que d'autre part, à cause du bruit de phase de la diode laser, même en augmentant le signal, on ne peut pas espérer améliorer la stabilité à court terme de plus d'un facteur 2. Au cours de cette étude, j'ai également pu estimer la répétabilité des étalons $Rb/2\nu$. Sur une période de plus de 2 ans, l'écart de fréquence entre L_1 et L_2 n'a pas varié de plus de

400 Hz, soit 10^{-12} en valeur relative.

Les très bonnes performances des étalons $Rb/2\nu$ en terme de stabilité sont entachées par une reproductibilité plus médiocre, de l'ordre de 10^{-11} en valeur relative comme le montre la figure (2). L'analyse quantitative des différents processus physiques pouvant expliquer une différence de fréquence entre deux étalons montre que seule l'incertitude sur la teneur en impuretés des cellules de rubidium scellées peut expliquer les problèmes de reproductibilité des étalons. Cet effet de "cellule" a également été observé dans le groupe de J. Hall, ou au cours de la réalisation de l'étalon transportable L_T , et il peut atteindre plusieurs kHz. Les autres sources de déplacement de la fréquence du laser asservi dues par exemple à l'extrapolation des déplacements lumineux, aux réglages des tensions de décalage des asservissements, au taux de modulation, à l'effet Doppler du second ordre, au déplacement du corps noir, aux champs magnétiques résiduels, ou aux transitions adjacentes ont toutes des contributions beaucoup plus faibles que le kHz.

En conclusion, si la stabilité et la répétabilité des étalons $Rb/2\nu$ du BNM/LPTF et du LKB sont optimales, un gain en reproductibilité d'un facteur 10 est envisageable à condition d'utiliser non plus des cellules scellées dont la composition en impuretés est mal connue et peut évoluer au gré des dégazages, mais des cellules qu'il est possible de repomper régulièrement.

1.2 Contribution à la mesure des raies 2S-12D de l'hydrogène

Si l'étalon $Rb/2\nu$ à 778 nm a été choisi initialement pour sa proximité avec les transitions $2S \rightarrow 8S/D$ de l'hydrogène, il a également permis de mesurer, avec l'aide de l'étalon CO_2/OsO_4 à 10 μm du BNM/LPTF, la fréquence des transitions $2S \rightarrow 12D$ à 750 nm. En effet, comme les fréquences des transitions $2S \rightarrow 12D$ de l'hydrogène et celle de l'étalon $Rb/2\nu$ sont séparées de la moitié de la fréquence d'un laser CO_2 , il est possible de les mesurer en utilisant la méthode de bisection des intervalles de fréquence proposée par T.W. Hänsch [22]. Un laser Titane-Saphir à 750 nm de fréquence ν_{750} sonde les transitions de l'hydrogène. Dans un cristal non linéaire, on effectue une somme de fréquences entre une diode laser à 809 nm et le laser étalon CO_2/OsO_4 de fréquences ν_{809} et ν_{CO_2} . Le battement entre l'onde générée (à 750 nm) et le laser Titane-Saphir permet d'asservir la fréquence de la diode à 809 nm sur celle du laser à 750 nm. On établit ainsi la relation $\nu_{750} = \nu_{809} + \nu_{CO_2}$. Si par ailleurs on mesure le battement ν_B entre l'onde obtenue par doublage de fréquence de l'étalon $Rb/2\nu$ et l'onde obtenue en sommant les lasers à 750 et à 809 nm, on a la relation $\nu_{750} + \nu_{809} = 2\nu_{Rb/2\nu} + \nu_B$. En éliminant ν_{809} entre ces deux relations, on montre que la fréquence inconnue est liée à celles des étalons et à celle de battement par $\nu_{750} = \nu_{Rb/2\nu} + \nu_{CO_2}/2 + \nu_B/2$.

Le montage expérimental est légèrement plus compliqué [18] car l'expérience sur l'hydrogène et l'étalon $Rb/2\nu$ sont situés au LKB à Jussieu alors que l'étalon CO_2/OsO_4 est situé au BNM/LPTF. L'existence d'une paire de fibres optiques [23] reliant les deux laboratoires³ a permis de mener à bien l'expérience. L'ensemble de la partie spectroscopie et de la partie mesure de fréquence était installée au LKB. La partie laser à CO_2 stabilisé et la partie décalage en fréquence $\nu_{750} = \nu_{809} + \nu_{CO_2}$ étaient installées au BNM/LPTF. C'est ce dernier maillon de la chaîne de fréquence, représenté sur la figure (3) que j'ai

³La fibre optique reliant le laboratoire Kastler Brossel à Jussieu et le BNM/LPTF à l'observatoire de Paris a régulièrement servi à comparer les étalons $Rb/2\nu$ L_1 et KB, et à déterminer par extrapolation le déplacement lumineux de l'étalon KB.

installé et fait fonctionner.

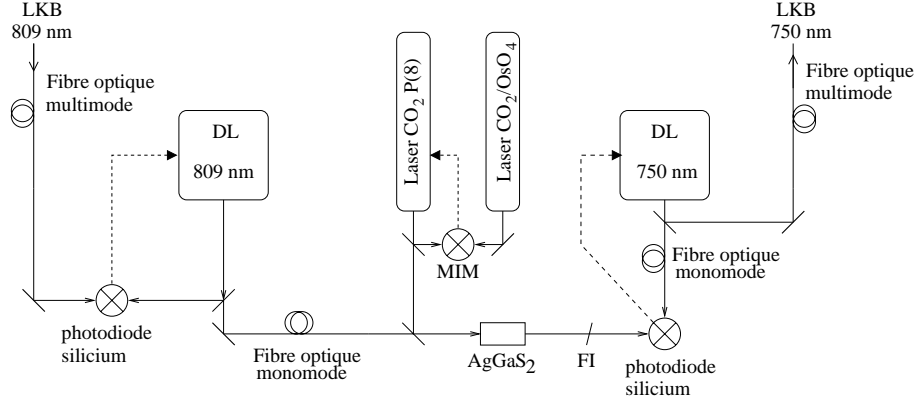


FIG. 3 – *Partie de la chaîne de mesure des transitions $2S \rightarrow 12D$ installée au BNM/LPTF. Une diode laser à 809 nm est asservie en phase sur un faisceau laser en provenance du LKB. Un laser à CO_2 oscillant sur la raie P_8 est asservi en phase sur le laser étalon CO_2/OsO_4 par battement sur une diode MIM. Une somme de fréquence dans un cristal d' $AgGaS_2$ entre le laser à 809 nm et le laser à CO_2 (P_8) crée une onde à 750 nm. Cette onde permet d'asservir en phase une diode laser à 750 nm dont le faisceau est renvoyé vers le LKB. Grâce aux asservissements en phase, l'écart de fréquence entre les faisceaux venant et repartant au LKB est exactement connu. Les fibres monomodes polarisantes du montage permettent de donner aux faisceaux une géométrie gaussienne fondamentale, favorable à l'interaction non linéaire et au rapport signal sur bruit des battements. FI est un filtre interférentiel qui transmet l'onde à 750 nm. Les tirets représentent les asservissements en phase.*

Si le dispositif représenté sur la figure (3) est très simple dans son principe, la mise en oeuvre des asservissements en phase dans le domaine visible a requis une attention particulière. Pour asservir en phase l'onde émise par un laser $e^{i\varphi(t)}$ sur une onde de référence $e^{i\varphi_0(t)}$ avec un petit décalage de fréquence ω_0 , on compare le battement des deux ondes réalisé dans une photodiode avec une sinusoïde de pulsation ω_0 issue d'un synthétiseur de fréquence. Le signal obtenu, $\cos(\varphi(t) - \varphi_0(t) - \omega_0 t)$, mesure l'écart de phase entre les ondes modulo 2π . L'asservissement utilise ce signal pour réagir sur la longueur optique de la cavité laser afin de maintenir l'écart de phase à zéro. La dynamique du signal d'erreur d'un tel asservissement en phase est limitée à 2π . Le bon fonctionnement de l'asservissement impose donc d'utiliser un montage stable où les différences de chemins optiques ne varient pas de plus d'une fraction de longueur d'onde dans le temps de réponse de la boucle d'asservissement, typiquement quelques dizaines de microsecondes dans le cas présent. Dans l'expérience que nous avons réalisée, le laser de référence à 809 nm est situé au Laboratoire Kastler Brossel. L'onde laser est envoyée au BNM/LPTF par une fibre optique multimode d'environ 3 kilomètres de long. La phase de l'onde de référence est donc susceptible de fluctuer brutalement, en particulier à cause de vibrations dans les connecteurs fibre à fibre tant au LKB qu'au BNM/LPTF. Pour les longues mesures de la position des raies $2S \rightarrow 12D$ de l'hydrogène, il est important que tous les maillons de la chaîne de fréquence soient fiables et puissent fonctionner plusieurs heures d'affilée sans décrochement. Nous avons donc choisi de réaliser des asservissements en phase "en moyenne" dans le domaine visible. Pour cela, le battement entre l'onde de référence et

le laser à asservir est détecté à $\omega_0 = 2\pi \times 896$ MHz. Le battement est mis en forme et est envoyé dans un diviseur rapide par 128 (voir figure (4)). Le signal résultant est comparé en phase avec une sinusoïde à $\omega'_0 = 2\pi \times 7$ MHz issue d'un synthétiseur. On obtient alors un signal d'erreur proportionnel à $(\varphi(t) - \varphi_0(t))/128 - \omega'_0 t$. La dynamique de 2π au niveau du comparateur de phase correspond donc à une dynamique de 256π au niveau de la phase du laser. Grâce à la division de la fréquence de battement, l'asservissement est capable de supporter de brusques fluctuations de phase. Bien entendu, la phase du laser et celle de la référence ne sont asservies qu'en moyenne sur 128 périodes. Comme la comparaison de phase a lieu sur des signaux à 7 MHz, le signal d'erreur a une bande passante de l'ordre du MHz. L'ensemble du dispositif électronique de contre réaction était installé sur le banc optique de manière à limiter les délais de propagation. De la sorte, la boucle d'asservissement en phase avait une bande passante de l'ordre de 100 kHz, et le système restait asservi sans problème toute la journée.

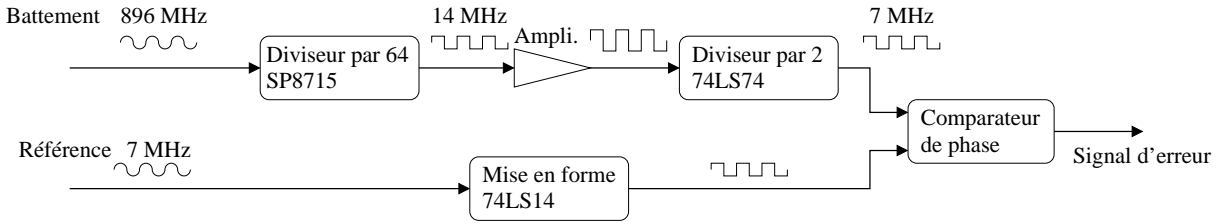


FIG. 4 – Schéma de principe de l'électronique de comparaison de phase entre une sinusoïde de référence et le battement de deux lasers divisé par 128. Le signal de battement sinusoïdal est mis en forme et divisé par 64 par le circuit Plessey sp8715. Le signal de sortie est amplifié et mis en forme pour attaquer un diviseur par 2 réalisé avec une bascule D (74LS74). L'intérêt de ce diviseur par deux est de fournir un signal carré avec un rapport cyclique de 50%. La sinusoïde de référence est mise en forme par un trigger de Schmitt (74LS14). La comparaison de phase est réalisée par un comparateur à porte XOR (ou exclusif 74LS86) [24] et un moyennneur dont la fréquence de coupure est de 2.8 MHz. Ce circuit a été conçu et mis au point par G. Santarelli et M. Lours au BNM/LPTF.

L'ensemble de la chaîne de mesure (LKB et BNM/LPTF) a fonctionné durant plusieurs semaines et a permis de déterminer la fréquence de la transition $2S_{1/2} \rightarrow 12D_{5/2}$ de l'hydrogène et du deutérium avec une précision relative de 8.10^{-12} . L'équipe de F. Biraben en a déduit une nouvelle détermination de la constante de Rydberg ($R_\infty = 109\,737.315\,685\,16(84)$ cm⁻¹) et les déplacements de Lamb des niveaux 1S et 2S de l'hydrogène et du deutérium [18]. Ces résultats font l'objet du troisième article inséré.

2 Spectroscopie d'ions PAH

De 1993 à 1995, j'ai travaillé sur l'expérience de spectroscopie des ions polycycliques aromatiques hydrocarbonnés (PAH) montée par Nicolas Billy en collaboration avec le groupe de C. Rolando du laboratoire de chimie de l'ENS. Nous avons alors reçu un post doctorant, Arne de Meijeire.

Le spectre de la lumière visible et infra-rouge en provenance de l'espace présente des structures en absorption (et parfois en émission) très larges et actuellement largement inexpliquées : les bandes interstellaires diffuses (DIB). Leur première observation remonte à 1921 [25]. En 1984, A. Léger et J.L. Puget [26] ont proposé d'attribuer les DIBs à l'absorption par les ions moléculaires PAH présents dans les nuages interstellaires. Cette hypothèse a suscité de très nombreux travaux. En effet, l'interprétation de la position, de l'intensité et de la structure des DIBs pose les questions de la composition en PAH des nuages interstellaires sous leur forme neutre, anionique ou cationique, des conditions physiques de température et de densité dans ces nuages, des phénomènes qui gouvernent l'origine et l'évolution des nuages, et enfin de la spectroscopie des ions PAH. Un article de revue de F. Salama et Al [27] et un récent n° spécial de Spectrochimica Acta [28] font le point sur les résultats obtenus à ce jour dans ce domaine.

Nous nous sommes exclusivement intéressés à la spectroscopie des ions PAH. Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées pour l'étudier.

- Les matrices de gaz rares à très basse température permettent de préparer des échantillons de PAH neutres qui peuvent être ionisés par irradiation UV [29]. L'intérêt de cette méthode est de produire des échantillons de PAH denses et froids, et de permettre des mesures d'absorption. Son inconvénient majeur est que l'interaction avec la matrice déplace notablement les raies.
- Pour s'affranchir de ces déplacements, il faut avoir recours à la spectroscopie des mêmes espèces en phase gazeuse. La spectroscopie de PAH neutres isolés et froids peut être étudiée en utilisant la technique des jets moléculaires supersoniques, où les collisions sont éliminées. A partir des neutres, les cations PAH sont produits par ionisation UV. Les techniques de confinement des ions dans des quadrupoles de masse ou des pièges permettent alors l'étude de PAH ionisés isolés. La technique des jets produit des échantillons extrêmement peu denses, sur lesquels les mesures d'absorption directe sont impossibles. L'absorption résonante d'un ou plusieurs photons visibles par un PAH conduit à la relaxation de la molécule et à sa dissociation. L'absorption résonante est donc détectée en analysant les produits de fragmentation des PAH parents.

Dans l'expérience de spectroscopie de photodissociation d'ions PAH du LKB, des ions naphthalène $C_8H_{10}^+$ simplement chargés sont produits par impact électronique dans une source d'ions commerciale, à partir d'une vapeur neutre à très basse pression (10^{-5} Torr). Les ions produits sont alors introduits dans un spectromètre de masse quadrupolaire de 20 cm de longueur, réglé pour sélectionner les cations anthracène. En sortie de l'analyseur de masse, les ions sont accélérés vers un multiplicateur d'électrons placé hors axe. Le courant d'ions détecté est le signal expérimental. La source de lumière est un laser à colorant (rhodamine 610) en impulsion pompé par un laser à YAG nanoseconde doublé. Elle délivre des impulsions milliJoule de 10 ns environ, et est accordable entre 600 et 620 nm. Dans le quadrupôle de masse, le faisceau laser, légèrement focalisé, est colinéaire avec le courant d'ions. Lorsqu'un ion est photodissocié, il ne participe plus au signal.

En effet, ses fragments neutres ne peuvent pas atteindre le détecteur, et ses fragments chargés, de masse inférieure à celle de l'ion parent ont une trajectoire instable dans le quadropôle. L'expérience consiste à mesurer le courant d'ions de manière synchrone avec les tirs laser. En balayant la fréquence du laser, on recherche une diminution du nombre d'ions anthracène qui révélerait un processus de photodissociation résonante.

Après environ un an d'efforts consacrés à comprendre et optimiser les performances du quadropôle de masse et du laser et à installer le système d'acquisition des données, nous avons enregistré de nombreux spectres du courant d'ions, sans jamais observer de signal de photodissociation résonante. Nous avons alors cherché à comprendre pourquoi, et avons exploré deux voies pour améliorer le montage.

- Seule une très faible proportion des ions produits interagissent avec le laser de photodissociation qui a un taux de répétition de 10 Hz. Nous avons alors utilisé le quadropôle comme un piège à ions afin de faire interagir les mêmes ions avec quelques centaines de tirs laser. Nous avons réussi à obtenir une durée de vie du piège de l'ordre de 60 s. Nous avons mis au point une séquence de chargement du piège sélectif en masse, suivie d'un piégeage de toutes les masses pendant plusieurs secondes pour l'interaction avec le laser, puis d'une phase de piégeage sélectif en masse pour analyser la composition en fragments des ions parents. Cette expérience nous a permis d'observer les principaux canaux de dissociation des ions parents par collision. L'irradiation laser n'a pas sensiblement modifié la cinétique des différents canaux observés.
- L'ionisation par impact électronique à partir d'une vapeur à température ambiante crée des ions avec une distribution rovibrationnelle très riche. Une largeur inhomogène très grande peut masquer le signal de photodissociation résonante attendu. Pour remédier à ce problème, il est possible de préparer les ions de manière sélective dans un état rovibrationnel donné par photo-ionisation résonante des PAH neutres. Cela impliquait de profondes modifications de l'expérience, et la mise en oeuvre d'un laser supplémentaire.

Notre expérience infructueuse et la conviction qu'il est essentiel de préparer sélectivement les ions PAH dans un état rovibrationnel donné, associée à l'absence totale de soutien du laboratoire pour l'expérience de spectroscopie des ions PAH nous ont conduit à abandonner l'expérience en 1995. Nous n'avons donc pas de publications relatives à ce travail. Notons que depuis, plusieurs expériences de spectroscopie d'ions PAH ont été menées à bien, en particulier par les équipes de Philippe Bréchignac et d'Alain Léger à Orsay [30], ou en collaboration entre le laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble et la NASA [31].

Troisième partie

Le problème Coulombien à trois corps

Les résultats présentés ici concernent essentiellement la détermination des énergies et des fonctions d'onde de l'ion moléculaire H_2^+ et de ses variétés isotopiques. Ce travail s'inscrit dans le domaine plus vaste du problème Coulombien à trois corps en mécanique quantique non relativiste. Ce champ de recherche a connu de nombreux développements tant dans le domaine atomique pour traiter le problème de l'hélium que dans le domaine moléculaire. Mon travail s'inscrit également dans un domaine proche de la chimie quantique, celui des calculs *ab initio* de grande précision.

Dans cette partie, je rappelle tout d'abord les motivations et les objectifs de nos calculs. Je présente ensuite les grandes lignes des méthodes que j'ai utilisées avant de détailler la nature des résultats obtenus. Ce travail a deux volets distincts :

- Le premier concerne la spectroscopie des ions moléculaires H_2^+ , D_2^+ , HD^+ et des espèces exotiques où l'électron est remplacé par un muon ou un pion.
- Le second propose une nouvelle résolution numérique exacte du problème Coulombien à trois corps en deux dimensions.

Dans les sections consacrées aux problèmes en 3D et en 2D, la méthode employée sera comparée aux différentes approches permettant d'obtenir des résultats de grande précision.

1 Motivations et objectifs

Un des facteurs limitant la contribution de la spectroscopie de l'hydrogène à la détermination des constantes fondamentales est la connaissance du rapport M/m de la masse du proton à celle de l'électron. En 1995, F. Biraben a proposé de mesurer ce rapport par spectroscopie laser des niveaux de vibration de l'ion H_2^+ , en utilisant des transitions à deux photons, reprenant ainsi une idée émise deux décennies auparavant [32]. Pour que cette spectroscopie conduise effectivement à une mesure du rapport M/m , il fallait améliorer significativement la prédiction des niveaux d'énergie de H_2^+ . Cette exigence peut aisément être chiffrée. En effet, l'incertitude relative actuelle sur la connaissance du rapport de la masse du proton à celle de l'électron est de l'ordre de 10^{-10} [33]. Compte tenu du fait que les niveaux vibrationnels de H_2^+ sont séparés d'environ 10^{-2} unités atomiques, il faut être capable de prévoir les niveaux avec une incertitude de l'ordre de 10^{-12} u.a. au moins afin qu'une comparaison entre théorie et expérience puisse faire progresser la connaissance de m/M .

A la même époque, le groupe de Dominique Delande s'intéressait au problème Coulombien à trois corps. La motivation du travail de Benoît Grémaud était la prédiction de la structure du spectre de l'hélium au voisinage de la limite de double ionisation, où les deux électrons sont fortement excités [34]. En effet, ce domaine d'énergie est celui où le problème à trois corps classique présente une dynamique essentiellement chaotique. Le calcul exact des énergies et des fonctions d'onde et la comparaison avec des calculs semi-classiques permet de tester la validité des calculs approchés et de mieux comprendre comment les appliquer, en particulier à des systèmes plus compliqués que l'hélium. Par

ailleurs, la connaissance numérique précise des fonctions d'onde a permis de déterminer les sections efficaces de photoionisation et de les comparer avec des résultats expérimentaux avec un excellent accord [35].

Les méthodes utilisées pour traiter le problème Coulombien à trois corps dans la zone chaotique peuvent aussi être utilisées pour traiter le même problème à basse énergie, dans la zone régulière. Elles se sont avérées capables d'atteindre la précision requise pour les applications métrologiques [36]. Mon objectif a alors été de calculer les niveaux d'énergie avec une précision d'intérêt métrologique, et d'estimer la faisabilité de l'expérience de spectroscopie à deux photons dans H_2^+ en calculant les probabilités de transition à deux photons entre les niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental.

La méthode utilisée traite le problème à trois corps en interaction Coulombienne dans le cadre de l'équation de Schrödinger, sans prendre en compte les effets relativistes et les corrections radiatives. Son intérêt est d'obtenir numériquement les niveaux d'énergie sans faire d'approximations, c'est à dire en prenant en compte entièrement la dynamique des trois corps, avec une précision qui ne soit limitée que par les capacités du calculateur.

Bien sur, les corrections relativistes et radiatives dans l'ion H_2^+ sont très supérieures à 10^{-12} u.a. [37]. La détermination de M/m par la spectroscopie de H_2^+ nécessite le calcul de ces corrections avec une précision typiquement 100 fois meilleure que celle actuellement disponible. Ce calcul sera grandement facilité par les fonctions d'onde non relativistes très précises que nous obtenons.

2 Comment décrire précisément les états de H_2^+ ?

2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'espèce H_2^+ étant un ion moléculaire où les deux protons sont beaucoup plus lourds que l'électron, ses niveaux d'énergie peuvent être calculés dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est une méthode approchée à l'ordre 0 en $m/M \approx 2.10^{-4}$ où on a négligé les couplages entre le mouvement de l'électron et celui des noyaux. Il est possible de prendre en compte ces couplages perturbativement pour améliorer la prédiction des niveaux d'énergie. Cela étant, obtenir une précision au niveau 10^{-12} u.a. imposerait de pousser le développement perturbatif au moins au troisième ordre en m/M , ce qui n'est pas réaliste. L'approximation de Born Oppenheimer n'est donc clairement pas adaptée à nos exigences. Il est essentiel pour atteindre nos objectifs de prendre en compte entièrement la dynamique couplée des trois particules.

Cela étant, les familles de courbes d'énergie électronique fournies par l'approximation de Born Oppenheimer sont des guides très utiles pour contrôler et interpréter les résultats des calculs exacts. C'est pourquoi nous avons calculé les courbes d'énergie potentielle des différents états électroniques de H_2^+ , à l'ordre 0 et 1 en m/M .

2.2 Les méthodes exactes

La dynamique de l'hélium où deux particules légères gravitent autour d'un noyau très lourd est très différente de celle des ions moléculaires. En particulier, pour l'hélium, les trois distances interparticulaires évoluent avec des échelles spatiales et temporelles comparables. Cela empêche de simplifier le problème et oblige là aussi à prendre en compte globalement la dynamique couplée des trois particules. Finalement, que le problème à

trois corps traité soit de nature atomique ou moléculaire, des calculs exacts se révèlent indispensables.

Dans les deux cas, les symétries physiques sont celles du problème à trois corps. En particulier, l'invariance par rotation conduit à la même dépendance angulaire des fonctions d'onde. C'est principalement dans le choix des coordonnées radiales que les différentes approches présentes dans la littérature et conduisant à des résultats très précis se distinguent. Les travaux développés dans notre équipe utilisent les coordonnées périmétriques [38] car elles présentent des propriétés mathématiques conduisant à des calculs numériques efficaces et fiables. De plus, elles sont bien adaptées pour représenter le comportement à longue distance de la fonction d'onde, tant dans le cas atomique que dans le cas moléculaire.

In fine, les calculs sont menés à bien de manière numérique. Le choix de la méthode numérique est donc également crucial. L'ensemble des travaux conduisant à des niveaux d'énergie de grande précision reposent presque tous sur l'utilisation d'une méthode de calcul variationnelle : les énergies et les fonctions d'onde sont obtenues en diagonalisant le hamiltonien du problème dans une base de fonctions dépendant d'un ou plusieurs paramètres dont les valeurs doivent être optimisées. Ces différentes approches sont brièvement discutées au paragraphe (4.4). Il existe aussi des résolutions de l'équation de Schrödinger du problème à trois corps utilisant une discrétisation de l'espace et une méthode de type éléments finis, utilisée par exemple par J. Ackermann [39]. Les résultats obtenus ont une précision inférieure à celle fournie par les méthodes variationnelles.

3 Les outils

3.1 Caractéristiques de nos calculs

L'idée très simple des calculs présentés ici consiste à obtenir les énergies propres E et les fonctions propres $|\Psi\rangle$ d'une équation de Schrödinger qui peut s'écrire :

$$H|\Psi\rangle = E B|\Psi\rangle \quad (1)$$

en développant la fonction propre sur une base "adaptée" et en résolvant numériquement le problème aux valeurs propres généralisé (1). Dans notre problème, la matrice B apparaît lorsqu'on supprime les divergences à l'origine du potentiel Coulombien et de la partie centrifuge des termes cinétiques du hamiltonien. H est le hamiltonien effectif du problème. L'espace de Hilbert étant de dimension infinie, les matrices H et B doivent être tronquées : c'est la seule approximation de nos calculs. Pour que cette méthode conduise à des résultats précis, il faut respecter un certain nombre de contraintes d'ordre physique ou d'ordre numérique dans le choix du système de coordonnées et de la base de fonctions :

- Les fonctions de base doivent être "proches" des fonctions propres, en particulier dans leur comportement à longue distance afin de pouvoir utiliser un développement aussi petit que possible tout en représentant bien la physique du problème.
- Les éléments de matrice des opérateurs H et de B sur la base choisie doivent être calculés de manière exacte, donc connus analytiquement.
- Les opérateurs H et B doivent présenter de très fortes règles de sélection dans la base choisie. Cela permet de les représenter par des matrices "bandes", ce qui limite les effets de troncature de la base sur les résultats numériques, et permet d'utiliser des algorithmes de diagonalisation très efficaces.

Dans la pratique, c'est en choisissant soigneusement le système de coordonnées et les fonctions de base qu'on arrive à satisfaire les points précédents. Dès lors, les éléments de matrice de H et B sont calculés analytiquement. Une fois les matrices H et B construites, le problème aux valeurs propres généralisé est résolu par l'algorithme de Lanczos.

3.2 L'algorithme de Lanczos

Les procédures de diagonalisation utilisées ont été développées afin de résoudre des problèmes aux valeurs propres du type (1) où H et B sont des matrices hermitiennes ou symétriques complexes, avec le souci permanent d'exploiter au mieux les performances des calculateurs disponibles. L'objectif est d'obtenir un nombre restreint de valeurs propres (typiquement 10 à 100) autour d'une énergie \tilde{E} donnée.

Pour cela, on utilise une méthode itérative qui repose sur l'idée suivante. Si M est une matrice et $|x_0\rangle$ un vecteur normé disposé de manière quelconque par rapport aux directions propres de M , la suite normée définie par $|x_{n+1}\rangle = M|x_n\rangle / \|M|x_n\rangle\|$ converge vers la direction propre de M associée à la plus grande valeur propre de M . La matrice B de l'équation (1) est symétrique réelle définie positive : elle peut toujours se décomposer sous la forme $B = L_B L_B^+$ où L_B est une matrice triangulaire supérieure. Si on applique la méthode itérative à la matrice hermitienne M définie par :

$$M = L_B(H - \tilde{E}B)^{-1}L_B^+, \quad (2)$$

l'itération définie ci dessus converge vers la direction propre de l'équation (1) associée à la valeur propre E_1 la plus proche de \tilde{E} . Une fois l'énergie E_1 et sa direction propre $|1\rangle$ obtenues, on reprend l'itération en projetant, à chaque pas, orthogonalement à $|1\rangle$. On converge ainsi vers la seconde valeur propre la plus proche de \tilde{E} , et ainsi de suite. Notons que pour appliquer cet algorithme, il n'y a pas besoin de calculer l'inverse de la matrice $(H - \tilde{E}B)$ ce qui serait très coûteux en temps de calcul, ni de décomposer explicitement de la matrice B . En effet, si on pose $|y_n\rangle = L_B^+|x_n\rangle$, l'itération s'écrit :

$$|y_{n+1}\rangle = B(H - \tilde{E}B)^{-1}|y_n\rangle. \quad (3)$$

Le vecteur $|z_n\rangle = (H - \tilde{E}B)^{-1}|y_n\rangle$ est obtenu à partir de $|y_n\rangle$ en résolvant le système linéaire $(H - \tilde{E}B)|z_n\rangle = |y_n\rangle$. On en déduit $|y_{n+1}\rangle = B|z_n\rangle$. Le système linéaire est inversé efficacement en utilisant une décomposition de Cholesky de la matrice $(H - \tilde{E}B)$ sous la forme LDL^T où L est une matrice triangulaire inférieure stricte, L^T sa transposée et D une matrice diagonale.

Dans la pratique, cette méthode est mise en oeuvre en utilisant l'algorithme de Lanczos [40].

3.3 Méthode variationnelle

L'ensemble des calculs analytiques sont conduits dans le système des unités atomiques. L'échelle des énergies est donc deux fois le Rydberg et l'échelle de longueur est le rayon de Bohr. Elle n'est pas nécessairement bien adaptée au problème traité. Dans la définition des fonctions de base, on introduit donc un (ou plusieurs) facteurs d'échelle. Cela permet d'adapter la taille caractéristique des fonctions de base au problème physique qu'on cherche à résoudre. Dans nos calculs en trois dimensions, les facteurs d'échelle diffèrent beaucoup selon qu'on traite le cas de l'ion H_2^+ ou celui de l'hélium.

Pour une base non tronquée, les énergies propres sont strictement indépendantes des facteurs d'échelle. La troncature de la base, indispensable au traitement numérique, les transforme en paramètres variationnels. Lorsque le programme de calcul des niveaux est opérationnel, il reste un long travail d'optimisation numérique consistant à étudier les variations des valeurs propres du problème linéaire (1) en fonction du ou des paramètres variationnels afin de déterminer les domaines de stationnarité des valeurs propres et finalement obtenir les énergies. Dans la mesure où j'ai toujours cherché des résultats avec une précision limitée par le bruit numérique des calculateurs, j'ai optimisé les paramètres variationnels "à la main" et sans faire intervenir d'algorithmes particuliers.

4 Application aux ions moléculaires

4.1 Les symétries

Dans les espèces étudiées ici, les deux particules numérotées 1 et 2 sont les noyaux de charge q et la particule 3 est l'électron de charge $-q$. Dans la suite, les unités atomiques utilisées consistent à prendre $\hbar = 1$, $q^2/4\pi\epsilon_0 = 1$ et la masse de l'électron $M_3 = m = 1$. r_1 et r_2 sont les distances entre les noyaux et l'électron, et R celle entre les noyaux. Le hamiltonien du problème à trois corps Coulombien est :

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\mathbf{P}_2^2}{2M_2} + \frac{\mathbf{P}_3^2}{2M_3} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}, \quad (4)$$

où M_i et \mathbf{P}_i désignent les masses et les impulsions des trois particules en unités atomiques. Ce hamiltonien est invariant par rotation, donc le moment cinétique total est une constante du mouvement. Il est également invariant dans l'opération discrète de parité. Si on suppose que les particules 1 et 2 sont identiques (les deux électrons de l'hélium, ou les deux noyaux de H_2^+ ou D_2^+), le hamiltonien est invariant dans l'opération d'échange de ces particules P_{12} . Par conséquent, les énergies propres et les fonctions d'onde peuvent être classées en utilisant les nombres quantiques (J, M) du moment cinétique total, par l'indice de parité "even" ou "odd", et dans le cas où la symétrie d'échange existe par l'indice d'échange 1 pour les états singulets (pairs pour l'échange P_{12}) et 3 pour ceux triplets (impairs pour P_{12}). Le hamiltonien (4) présente une dégénérescence essentielle dans le nombre quantique magnétique M , ce qui fait qu'on oublie de le mentionner. Les différentes classes d'états sont données dans la table (3). Selon la nomenclature habituelle de la physique atomique, les états de moment cinétique total $J = 0$ sont appelés états S , les états $J = 1$ P , etc. Jusqu'à présent, nous avons développé le calcul des états S ainsi que des états P qui sont couplés aux états S par les processus radiatifs.

espèce	états									
XYZ	S^e				<i>P^o</i>		<i>P^e</i>		<i>D^o</i>	<i>D^e</i> ...
XXZ	1S^e	3S^e	1P^o	3P^o	1P^e	3P^e	1D^o	3D^o	1D^e	3D^e ...

TAB. 3 – Classification des états du problème à trois corps Coulombien. XYZ correspond au cas de trois particules distinctes, XXZ au cas où deux des particules sont identiques. Les symétries indiquées en caractères gras sont celles pour lesquelles les programmes de calcul sont opérationnels.

4.2 Structure du spectre de H_2^+

Le spectre du problème Coulombien à trois corps est a priori très riche. Dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ , on peut néanmoins en expliquer qualitativement la structure. La masse de l'électron est $m = 1$ et celle du proton est notée $M = M_1 = M_2$.

Le potentiel nul correspond à la configuration où les trois distances interparticulaires sont simultanément infinies. Classiquement, une énergie positive correspond donc à un état dans lequel l'édifice est complètement dissocié. Quantiquement, on n'attend dans cette zone que des continua d'énergie et des fonctions d'onde délocalisées.

Le domaine des énergies négatives est celui des états liés ou partiellement liés. Si un des deux protons part à l'infini, il reste un atome d'hydrogène qui possède des états liés dont l'énergie en unités atomiques est donnée par :

$$E_n = -\frac{1}{1 + \frac{1}{M}} \frac{1}{2n^2}, \quad (5)$$

où n est le nombre quantique principal. Le préfacteur à la formule de Rydberg décrit l'effet de masse réduite. Ces énergies sont appelées limites de dissociation. (Dans le cas où le problème à trois corps considéré est l'hélium, ces limites sont appelées limites d'ionisation). En dessous de la première limite $n = 1$, il existe des états liés à trois corps stables. Au dessus de cette limite, on attend des continua d'énergie qui correspondent à un atome hydrogénoïde de nombre quantique principal $n = 1$ et le troisième corps partant à l'infini. De la même manière, sous les limites $n = 2, 3 \dots$, il existe des états à trois corps partiellement liés appelés résonances, et au dessus de ces limites, des continua.

Les programmes que nous avons développés permettent d'obtenir non seulement les états liés, mais aussi de séparer numériquement les résonances des continua en utilisant la méthode de la rotation complexe (voir la section (4.6.2)).

Dans le cas du problème moléculaire où les deux noyaux sont beaucoup plus lourds que l'électron, les courbes d'énergie électronique obtenues dans l'approximation de Born-Oppenheimer et tracées sur la figure (5) permettent de visualiser les domaines d'énergie dans lesquels on attend des états liés, des résonances ou des continua. De plus, en étudiant le lien entre les nombres quantiques exacts et les nombres quantiques approchés de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de préciser pour chaque courbe électronique la symétrie exacte des niveaux qu'elle supporte. (voir la figure (5) et l'appendice A).

4.3 Les étapes du calcul

4.3.1 Invariance par translation, structure angulaire

Les points communs à toutes les approches du problème à trois corps en trois dimensions sont d'une part le passage dans le référentiel du centre de masse qui permet de passer de 9 à 6 degrés de liberté, et d'autre part l'étude de la structure angulaire des états de moment cinétique (J, M) . Dans le référentiel du centre de masse, les trois corps sont repérés par six coordonnées, par exemple les angles d'Euler (ψ, θ, ϕ) et trois coordonnées radiales (voir la figure 9 dans l'appendice B). L'invariance par rotation permet de passer de 6 à 4 degrés de liberté. Dans le cas des états S , les trois composantes du moment cinétique sont des constantes du mouvement, et on est ramené à trois degrés de liberté. Pour les états de moment cinétique J non nul, la fonction d'onde se décompose sur $2J + 1$ directions

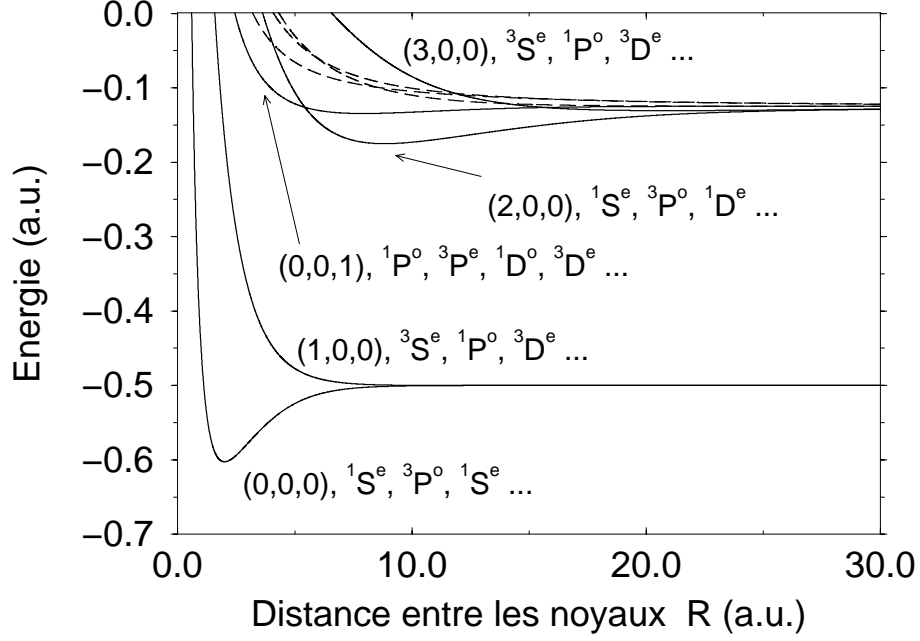


FIG. 5 – Courbes d'énergie électronique en fonction de la distance internucléaire R , obtenues dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Les courbes en traits pleins présentent un minimum et supportent donc des états liés ou des résonances alors que les courbes en pointillés sont dissociatives. La nomenclature des courbes utilise les nombres quantiques (n_η, n_ξ, Λ) définis dans l'appendice A, et précise la symétrie des états supportés par les courbes. Notons que la courbe dite anti-liante $(1,0,0)$ présente un comportement attractif à longue distance en $-1/R^4$, et possède quelques états liés : 2 états $^3S^e$ et un état $^1P^o$ dans le cas de H_2^+ (le second état lié $^3S^e$ a été récemment découvert par J. Carbonell et confirmé par nos calculs [41]). Les courbes $(0,0,1)$, $(2,0,0)$, $(3,0,0)$ supportent des états quasi-liés ou résonances. Les états $^3P^e$ supportés par la courbe $(0,0,1)$ sont des états liés, car ils ne sont couplés à aucun continuum des courbes électroniques moins excitées.

angulaires et fait intervenir $2J + 1$ fonctions dépendant des trois coordonnées radiales. Les diverses approches exactes du problème diffèrent à partir d'ici essentiellement par le choix des coordonnées radiales et par le choix de la méthode de résolution.

4.3.2 Factorisation des fonctions d'onde radiales

L'équation de Schrödinger (4) présente des singularités à l'origine car le potentiel Coulombien est en $1/r$. Les trois singularités peuvent être supprimées en multipliant l'équation de Schrödinger par $r_1 r_2 R$. Les parties cinétiques du hamiltonien qui font intervenir des opérateurs Laplacien cachent des singularités en $1/r^2$. Les termes centrifuges correspondants sont donnés dans les équations (3) de l'article [42]. Ces termes sont les analogues de celui qui apparaît dans le problème à deux corps lorsqu'on écrit le laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}. \quad (6)$$

Dès que le moment cinétique est non nul, le terme centrifuge interdit la présence de l'électron sur le noyau et fait que la fonction d'onde radiale s'annule à l'origine. Dans la

pratique, il est possible de factoriser un facteur r^L dans la fonction d'onde à deux corps, ce qui permet de régulariser le terme centrifuge en $L(L+1)/r^2$.

Dans le cas du problème à trois corps, la régularisation des termes centrifuges est notablement plus compliquée. Pour les états P^o , elle a été introduite par D. Wintgen [43]. J'ai établi la forme de la factorisation des états P^e [42] ainsi que celle des états D^e . La démarche que j'ai utilisée est expliquée dans l'appendice B. Si la structure angulaire d'un état de J quelconque peut être explicitée (celle des états D^o est donnée par A.K. Bhatia [44]), on ne connaît pas de formule générale de factorisation.

4.3.3 Les coordonnées périmétriques

En 1928, E. A. Hylleras a proposé un calcul variationnel de l'énergie de l'état fondamental de l'hélium (symétrie $^1S^e$) en utilisant une base de fonctions d'essai de type hydrogénoïde dans les trois distances entre les particules [45]. Avec 11 fonctions, il a obtenu l'état fondamental avec une précision meilleure que le %. Le système de coordonnées *périmétriques* que nous utilisons a été introduit en 1937 par Coolidge et James [38] qui ont montré qu'il devait permettre une meilleure convergence des calculs numériques que les coordonnées utilisées par Hylleras. En 1958 et 1959, en utilisant les coordonnées périmétriques, C. L. Pekeris a publié des résultats remarquables obtenus en diagonalisant l'équation de Schrödinger des états de moment cinétique total nul de l'hélium [46, 47, 48]. L'utilisation d'un ordinateur électronique lui a permis de travailler dans un espace à 214 dimensions et d'obtenir des résultats convergés avec une précision relative de l'ordre de 10^{-6} . C. L. Pekeris a également déterminé perturbativement les corrections relativistes en calculant la valeur moyenne des termes du hamiltonien de Breit-Pauli [49] sur les fonctions d'onde qu'il a obtenues, ainsi que le déplacement de Lamb des niveaux (effet d'électrodynamique quantique). Tous ces résultats ne concernent que les états de symétrie $^1S^e$. L'utilisation des coordonnées périmétriques a été étendue par Wintgen [43] aux états P^o de moment cinétique total $J = 1$ et de parité impaire de l'hélium. Les calculs précédents, appliqués au cas de l'hélium supposaient le noyau de masse infinie et négligeaient son mouvement. Benoît Grémaud a introduit dans le calcul des états S et P^o l'ensemble des termes cinétiques, ce qui permet de traiter le mouvement du noyau dans le cas de l'hélium et d'appliquer la méthode au cas moléculaire de H_2^+ . Signalons enfin que T. K. Rebane [50] et Arias de Saavedra [51] ont obtenu l'énergie de l'état fondamental de divers systèmes à trois corps symétriques en utilisant les coordonnées périmétriques.

Les coordonnées périmétriques sont trois coordonnées radiales définies à partir des distances interparticulaires par :

$$\begin{cases} x = r_1 + r_2 - R \\ y = r_1 - r_2 + R \\ z = -r_1 + r_2 + R. \end{cases} \quad (7)$$

Les inégalités triangulaires montrent que ce sont des coordonnées indépendantes qui varient chacune entre 0 et l'infini. Ce sont, à ma connaissance, les seules coordonnées qui permettent de satisfaire les critères énoncés dans le paragraphe 3.1.

- Le comportement à longue distance des fonctions d'onde des états liés du problème à trois corps est exponentiellement décroissant en r_1 , r_2 ou R , donc en x , y et z . Avec les polynômes de Laguerre, il est possible de définir une base de fonctions ayant ce

comportement en posant :

$$|n_x^{(\alpha)}, n_y^{(\beta)}, n_z^{(\beta)}\rangle = |n_x^{(\alpha)}\rangle \otimes |n_y^{(\beta)}\rangle \otimes |n_z^{(\beta)}\rangle, \quad (8)$$

où le ket $|n_u^{(\alpha)}\rangle$ représente la fonction :

$$\chi_n^{(\alpha)}(u) = \langle u | n_u^{(\alpha)} \rangle = (-1)^n \sqrt{\alpha} L_n^{(0)}(\alpha u) e^{-\alpha u/2}. \quad (9)$$

α^{-1} et β^{-1} sont des échelles de longueur. Le comportement à longue distance de la fonction d'onde est en $e^{-\alpha(r_1+r_2)}e^{-(2\beta-\alpha)R}$. L'échelle de longueur du mouvement des électrons est α^{-1} . Dans le cas moléculaire, l'échelle de longueur du mouvement nucléaire $(2\beta - \alpha)^{-1}$ est beaucoup plus petite que celle du mouvement électronique, ce qui conduit à prendre $\beta \gg \alpha$.

- Tous les termes des opérateurs impliqués dans le problème linéaire à résoudre ont des expressions polynomiales en fonction des coordonnées périmétriques et des dérivées partielles en x , y ou z . Les relations de récurrence, récurro-différentielles et différentielles satisfaites par les polynômes de Laguerre [52] (relations sous-jacentes aux propriétés usuelles des opérateurs de création et d'annihilation du problème harmonique) permettent de montrer qu'il existe de très fortes règles de couplage des fonctions de base par les termes de l'équation de Schrödinger, ce qui permet d'obtenir des matrices bandes.
- Enfin, les éléments de matrice de H et B peuvent être calculés analytiquement. Ces calculs sont simples, mais si lourds ⁴ qu'il est nécessaire de les effectuer en utilisant un langage de calcul formel. J'ai calculé les éléments de matrice à l'aide du langage Maple. Les formules analytiques obtenues sont transcrites automatiquement en langage FORTRAN : on évite ainsi d'introduire des erreurs lors de la manipulation des formules.

4.3.4 Extension des calculs

J'ai étendu les calculs en coordonnées périmétriques à plusieurs catégories d'états du problème à trois corps :

- les états S et P^o de l'ion moléculaire HD^+ pour lequel on perd la symétrie d'échange des noyaux.
- les états P^e de H_2^+ (de moment cinétique total égal à 1 et de parité paire). Notons que dans ce cas, les fonctions de base ont une expression légèrement différente puisqu'elles font intervenir les polynômes de Laguerre généralisés $L_n^{(1)}$. Ces travaux sont rédigés de manière détaillée dans la quatrième publication insérée [42].
- enfin, j'ai déterminé la factorisation des fonctions d'onde des états D^e (moment cinétique total 2 et parité paire) dans le cas symétrique pour préparer le calcul dans le cas de l'hélium et de H_2^+ (voir appendice B).

4.4 Application au spectre des ions moléculaires H_2^+ , D_2^+ et HD^+

Lorsque début 1998, j'ai écrit les codes numériques pour les états S^e et P^o , les résultats les plus précis sur la spectroscopie de H_2^+ étaient ceux publiés en 1993 et 1994 par R.E.

⁴L'ensemble des formules donnant les 57 éléments de matrice dans le cas des états S^e contient environ 5000 caractères, et celui des 410 éléments des états P^o plus de 100 000.

Moss qui donnait les énergies de liaison de tous les niveaux des ions moléculaires H_2^+ , D_2^+ et HD^+ avec une incertitude relative de 10^{-11} [37, 53, 54]. Son travail présentait un gain en précision de plusieurs ordres de grandeurs par rapports aux travaux antérieurs [55, 56].

En 1998 et 1999, plusieurs nouveaux résultats ont été publiés :

- La capacité de la méthode que nous utilisons à fournir des résultats très précis a été démontrée en calculant les deux premiers états S ($J=0$, $v=0$ et $v=1$) de H_2^+ avec une incertitude relative de 10^{-12} [36].
- En 1998, l'état fondamental de H_2^+ a fait l'objet de deux autres calculs variationnels. A.K. Bhatia [57] utilise des fonctions de base qui sont le produit d'une exponentielle décroissante par des puissances des trois distances interparticulaires. Les fonctions de base utilisées par A. Frolov [58] sont les produits d'harmoniques bipolaires par une exponentielle décroissante des trois distances interparticulaires. Ces fonctions de base ne donnent pas des matrices creuses. Seul l'état fondamental est alors obtenu de manière très précise, au niveau de 10^{-8} en valeur relative.
- Un calcul plus précis des premiers niveaux rovibrationnels ($v=0$ et 1 , $J=0$ et 1) de H_2^+ et D_2^+ a été publié par Taylor [59] en 1999. L'incertitude relative sur les niveaux d'énergie atteint 5.10^{-13} . Il s'agit d'un calcul variationnel en coordonnées sphériques pour lesquelles les éléments de matrices se calculent analytiquement, point essentiel pour obtenir des énergies précises. En revanche, pour ces coordonnées, il n'existe pas de règles de sélection permettant d'obtenir des matrices bandes, et le comportement à longue distance des fonctions de base ne présente pas de décroissance exponentielle dans la distance internucléaire. Ces deux raisons expliquent le fait que Taylor ne donne que les premiers niveaux rovibrationnels.
- En 1999, R.E. Moss a publié les énergies des deux premiers niveaux de vibration $^1S^e$ et $^3P^o$ de H_2^+ [60] avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-12} .
- En outre, des résultats encore plus précis, au niveau de 10^{-14} unités atomiques, ont été obtenus par T. K. Rebane [50] et Arias de Saavedra [51] pour l'énergie de l'état fondamental de divers systèmes à trois corps symétriques.

Pendant plus d'un an, j'ai utilisé intensivement les programmes de calcul des états S et P que j'ai écrits afin d'obtenir les énergies des états liés S^e et P^o avec une précision accrue par rapport aux meilleurs résultats donnés alors par R. E. Moss. J'ai mis en oeuvre une stratégie de calcul simple mais efficace consistant à diagonaliser le problème linéaire (1) dans la plus grande base possible compatible avec la quantité de mémoire des calculateurs du laboratoire, et à balayer un vaste domaine des paramètres variationnels α et β . De cette manière, on détermine les meilleures conditions de calcul pour chaque niveau vibrationnel de l'ion moléculaire considéré en repérant la zone de stationnarité de l'énergie en fonction de α et β . J'ai ainsi pu obtenir tous les niveaux vibrationnels de H_2^+ , D_2^+ et HD^+ de moment cinétique nul ($J = 0$) avec une incertitude relative de 10^{-14} , limitée par le bruit numérique des calculs. Dans le cas de H_2^+ et D_2^+ , j'ai obtenu le début de la structure rotationnelle en calculant les états $^3P^o$ de moment cinétique $J = 1$. Dans ce cas, le bruit numérique apparaît au niveau 10^{-11} u.a., probablement à cause d'un plus mauvais conditionnement du problème linéaire diagonalisé.

La précision de nos calculs pour les états de $J = 0$ est actuellement limitée par l'arithmétique en double précision que nous utilisons, mais non par la méthode numérique elle-même, ni par la troncature de la base. Il est donc possible d'aller au-delà en effectuant les calculs en quadruple précision, comme l'ont montré Drake [61] ou Korobov [62] dans le cas de l'hélium. Cela étant, nous obtenons une précision satisfaisante vis-à-vis de nos

objectifs métrologiques, et n'avons pas fait le saut vers la quadruple précision.

4.5 Probabilités de transition à deux photons

4.5.1 Motivations

L'ion moléculaire H_2^+ est une espèce homonucléaire symétrique. Dans ce cas, on sait qu'il n'existe aucune transition dipolaire électrique entre les états liés. En effet, pour de telles transitions, les règles de sélection sont $\Delta J = 1$ et conservent la symétrie d'échange singulet-triplet. Or les seules symétries contribuant aux états liés supportés par la courbe d'énergie électronique fondamentale de H_2^+ sont $^1S^e$, $^3P^o$, $^1D^e$, $^3F^o$... Il n'y a donc aucun couplage possible.

Cela a deux conséquences importantes : d'une part, l'absence de couplage dipolaire électrique interdit tout processus de relaxation radiatif efficace des niveaux liés et explique leur métastabilité. L'autre conséquence est que pour sonder optiquement la structure vibrationnelle des niveaux d'énergie, il faut utiliser des transitions à deux photons. Avant de démarrer une expérience, il était important de connaître l'ordre de grandeur des probabilités d'excitation à deux photons pour décider de sa faisabilité.

4.5.2 Principe du calcul

Les seules probabilités de transition à deux photons que nous sommes capables de calculer pour l'instant sont les transitions entre états de symétrie $^1S^e$. En effet, ce calcul fait intervenir les états relais virtuels de symétrie $^1P^o$ que nous sommes capables de décrire. En revanche, nous ne pouvons par exemple pas calculer de probabilités de transition entre états de symétrie $^1P^o$, car nous ne savons pas (pour l'instant) décrire les états relais virtuels de symétrie $^1D^e$.

A partir des énergies propres et des vecteurs propres des niveaux vibrationnels v de symétrie $^1S^e$, le taux de transition à deux photons à résonance entre les niveaux v et v' s'exprime sous la forme [63] :

$$\Gamma_{vv'} = \left(\frac{4\pi a_0^3}{\hbar c} \right)^2 (1 + \epsilon)^4 I^2 \frac{4}{\Gamma_f} \left| Q_{vv'} \left(\frac{E_v + E_{v'}}{2} \right) \right|^2, \quad (10)$$

où a_0 est le rayon de Bohr, $\epsilon = \frac{1}{1+2M/m}$, I est le flux lumineux, Γ_f la largeur du niveau excité et où l'élément de matrice "à deux photons" $Q_{vv'}$ est donné par :

$$Q_{vv'}(E) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \langle \Psi_v \left| r_z \frac{1}{E - H} r_z \right| \Psi_{v'} \rangle. \quad (11)$$

Pour obtenir cette expression, on a supposé que la source lumineuse est polarisée rectilignement dans la direction z du référentiel du laboratoire. r_z désigne donc la projection dans la direction z de la position de l'électron relativement au centre des deux noyaux. Dans l'expression de $Q_{vv'}$, Ψ_v et $\Psi_{v'}$ sont des états $^1S^e$, donc $r_z \Psi_v$ et $r_z \Psi_{v'}$ sont des vecteurs de symétrie $^1P^o$. La connaissance de la restriction du hamiltonien au sous espace $^1P^o$ suffit donc pour calculer le produit qui donne $Q_{vv'}$. J'ai ainsi déterminé les valeurs des $Q_{vv'}$ pour les transitions entre les niveaux de nombre quantique v inférieur à 10 dans H_2^+ et D_2^+ . Les résultats publiés dans l'article [64] (cinquième article inséré) mettent en évidence l'existence d'une quasi-règle de sélection $\Delta v = 1$ puisque les transitions entre un niveau v et le niveau $v + 1$ sont beaucoup plus intenses que les transitions entre un niveau v et les niveaux $v + 2$, $v + 3$...

4.5.3 Ordres de grandeur expérimentaux

Pour déduire de l'équation (10) les taux de transition à résonance correspondants, il faut se donner le flux lumineux I et connaître la largeur Γ_f . J'ai choisi un flux $I = 100 \text{ W/mm}^2$ accessible en injectant un laser d'un watt dans une cavité optique résonante de surtension 100 et ayant un waist de l'ordre du mm. La largeur naturelle des niveaux impliqués dans la transition n'est pas connue. Cette largeur est certainement très faible car il n'existe pas de couplage dipolaire électrique permettant une relaxation radiative rapide des niveaux (les expériences de G. Werth de mesure des populations vibrationnelles des ions H_2^+ en piège de Paul [65] attestent de leur longue durée de vie). L'ordre de grandeur de la largeur $\Gamma_f/2\pi = 10 \text{ kHz}$ retenue dans l'estimation des taux de transitions est un majorant d'une largeur "instrumentale" déterminée par exemple par la largeur de raie du laser d'excitation (1 kHz pour un laser à CO_2) ou bien par la durée d'interaction entre les ions et les photons.

Pour la transition entre les niveaux $J = 0, v = 0$ et $J = 0, v = 1$, on obtient un taux de transition de l'ordre de 400 s^{-1} . Ce taux indique que la transition peut être induite en des temps de l'ordre de la milliseconde et montre la faisabilité d'une expérience de spectroscopie vibrationnelle sur des ions H_2^+ piégés.

4.5.4 Polarisabilités et déplacements lumineux

L'élément de matrice à deux photons $Q_{v,v'}$ permet aussi de calculer deux autres quantités physiques intéressantes : la polarisabilité statique et la polarisabilité dynamique des états de H_2^+ ou de D_2^+ .

La polarisabilité statique de l'état fondamental de H_2^+ a été calculée par différents auteurs [66, 67, 68, 69, 70] de manière très précise, car elle est accessible expérimentalement par spectroscopie des niveaux de Rydberg de l'hydrogène moléculaire H_2 [71]. En effet, une molécule d'hydrogène très excitée peut être vue comme un ion moléculaire H_2^+ soumis au champ du second électron périphérique. L'écart entre théorie et expérience est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale. L'accord semble donc très bon. Comme les calculs utilisent des niveaux et des fonctions d'onde obtenus en négligeant les contributions relativistes et de QED, les progrès expérimentaux futurs permettront de déterminer les contributions des effets relativistes et de QED à la polarisabilité de H_2^+ et stimuleront des calculs incluant les effets relativistes et radiatifs [72]. Notons que R. E. Moss a également calculé la polarisabilité du niveau vibrationnel fondamental des états $^3P^o$ de H_2^+ [73].

La qualité des fonctions d'onde que nous obtenons nous a permis de calculer les polarisabilités des 10 premiers niveaux vibrationnels de H_2^+ et D_2^+ avec une précision accrue de deux ordres de grandeurs par rapports aux meilleurs résultats précédents [64]. Nos résultats ont été confirmés par un calcul plus récent de R. E. Moss [74].

Les calculs numériques des probabilités de transition à deux photons et des polarisabilités sont presque identiques. C'est donc l'obtention de polarisabilités fiables qui permet d'avoir confiance et donc de valider les résultats nouveaux sur les taux de transition à deux photons et les ordres de grandeurs expérimentaux associés.

4.6 Résonances des ions moléculaires exotiques

4.6.1 Intérêts des ions moléculaires exotiques

Une des branches actuelles de la physique atomique est la spectroscopie des atomes exotiques où l'électron est remplacé par une particule de même charge, mais environ deux cents fois plus lourde comme le muon μ^- ou le pion π^- . Pour ces espèces, le rayon de Bohr est donc deux cents fois plus petit et l'échelle d'énergie deux cents fois plus grande que dans les atomes "électroniques". Par les énergies et les distances mises en jeu, les atomes exotiques sont des sondes très sensibles aux diverses contributions au déplacement de Lamb des niveaux [75], en particulier les effets de polarisation du vide, et les effets liés à la structure interne du noyau. La spectroscopie des atomes pioniques comme $p^+\pi^-$ où les deux particules sont des hadrons ouvrent la voie de l'étude de l'interaction forte à très basse énergie.

Le laboratoire Kastler Brossel est impliqué dans des expériences de spectroscopie de l'hydrogène muonique ou de l'hydrogène pionique. Les atomes sont produits auprès de l'accélérateur de l'institut Paul Scherrer en Suisse en bombardant des cibles d'hydrogène H_2 ou de deutérium D_2 avec un faisceau de pions (le pion, qui a une durée de vie de 26 ns, se désintègre en muon qui vit 2.2 μs). La dynamique de la formation des atomes d'hydrogène muonique est extrêmement complexe. Elle est décrite par le mécanisme de Vesmann [76] et fait intervenir les ions moléculaires $p^+p^+\mu^-$. Notre équipe a donc naturellement été sollicitée pour déterminer la position en énergie et la durée de vie des résonances des ions moléculaires exotiques sous les limites de dissociation $n = 2, 3$ et 4.

L'étude des ions moléculaires exotiques est un sujet assez ancien. La principale application qui a motivé leur étude est la fusion catalysée par muon. En effet, pour obtenir la fusion nucléaire d'un noyau de tritium et d'un noyau de deutérium, il faut être capable de rapprocher les deux noyaux, puisque le taux de fusion est proportionnel au module carré de la fonction d'onde du système d^+t^+ à distance nulle. L'idée de la fusion catalysée par muon est d'utiliser le très petit rayon de Bohr de l'espèce $d^+t^+\mu^-$ pour approcher les noyaux et provoquer la fusion. Le muon libéré peut alors participer à la création d'un nouvel ion et donc induire une nouvelle fusion. On estime qu'au cours de sa vie un muon peut catalyser jusqu'à 150 fusions [77, 78].

Dans les espèces exotiques, le rapport de la masse des noyaux à celle du muon ou du pion est comprise entre 6.72 pour $p^+p^+\pi^-$ et 26.6 dans $d^+t^+\mu^-$. Il est beaucoup plus faible que dans les espèces électroniques et ne permet pas d'envisager de calculs très précis dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Des calculs variationnels prenant entièrement en compte la dynamique des trois corps en interaction Coulombienne pour calculer les énergies des états liés des ions moléculaires exotiques ont été effectués dès les années 1950. On peut en trouver une revue succincte dans [79, 80, 81]. Le calcul de la position des résonances s'est développé à partir des années 1980 [82, 83]. Quelques articles donnent également la largeur des résonances (et donc la durée de vie Coulombienne des niveaux) [84, 85, 86] pour les espèces exotiques, l'hélium ou H^- .

4.6.2 La méthode de la rotation complexe

Les résonances des ions moléculaires sont des états quasi-liés situés entre les limites de dissociation de l'ion. Lorsqu'on résout numériquement l'équation de Schrödinger, on obtient un ensemble de valeurs propres qui peuvent représenter soit des états du continuum

soit des résonances. La question qui se pose alors est de distinguer la nature des valeurs propres obtenues.

Une première réponse est donnée par la méthode de stabilisation. Elle utilise le fait qu'en faisant varier les conditions du calcul en jouant sur la valeur des paramètres variationnels ou sur la taille de la base utilisée, on modifie la discrétisation de l'espace des états, et donc la position des énergies du continuum discrétisé, alors que les valeurs propres correspondant à des états quasi-liés présentent un comportement stationnaire. Ce comportement est illustré pour les premières résonances $^1S^e$ de $p^+p^+\mu^-$ sur la figure (6-a).

Une seconde réponse est apportée par la méthode de la rotation complexe, introduite par E. Baslev et J.M. Combes [87]. Elle est expliquée en détail dans le cas des potentiels Coulombiens dans les articles de revue de Y.K. Ho, W.P. Reinhardt et N. Moiseyev [88, 89, 90]. Si on transforme les positions et les impulsions réelles (\mathbf{r}, \mathbf{p}) en positions et impulsions complexes $(\mathbf{r}e^{i\theta}, \mathbf{p}e^{-i\theta})$, le hamiltonien hermitien $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est transformé en un opérateur complexe :

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \theta) = H(\mathbf{r}e^{i\theta}, \mathbf{p}e^{-i\theta}). \quad (12)$$

Dans une base de fonctions réelles telle que celle définie par les équations (8) et (9), la matrice de \mathcal{H} est symétrique complexe. Les valeurs propres de \mathcal{H} sont complexes et ont des propriétés intéressantes pour $0 \leq \theta < \pi/2$:

- les valeurs propres discrètes de H sont les valeurs propres réelles de \mathcal{H} .
- un continuum de H associé à une limite de dissociation donnée est transformé en une coupure dans le plan des énergies complexes, tournée d'un angle 2θ dans le demi-plan inférieur autour de la limite de dissociation. Ceci est illustré par la figure (6-b).
- les résonances de H sont les valeurs propres complexes discrètes de \mathcal{H} . Du point de vue mathématique, ce sont les pôles du prolongement analytique de la résolvante $z \rightarrow 1/(H - z)$. Les parties réelles donnent l'énergie des résonances et les parties imaginaires sont directement liées au taux de dissociation (en unités atomiques) des résonances par la relation :

$$\Gamma = -2\text{Im}(E) \quad (13)$$

Les résonances n'apparaissent que si l'angle θ est suffisamment grand pour que les continua tournés "découvrent" les résonances. Leur position est alors indépendante de θ .

Numériquement, la troncature de la base a plusieurs effets. Elle provoque une discrétisation des continua, d'autant plus fine que la base est plus grande. Elle abaisse légèrement les seuils de dissociation : en effet, avec une base trop petite, un état physique lié très proche d'un seuil (qui a donc une fonction d'onde très étendue) ne peut pas être bien représenté par la base : l'énergie correspondante n'apparaît pas dans le spectre de la matrice diagonalisée. Enfin, la troncature de la base transforme θ en un paramètre variationnel supplémentaire.

4.6.3 Calcul des résonances

La mise en oeuvre de la méthode de la rotation complexe est particulièrement simple dans le cadre de nos calculs puisqu'elle consiste à utiliser des paramètres variationnels complexes $\alpha e^{i\theta}$ et $\beta e^{i\theta}$. Du point de vue numérique, nous utilisons des programmes de création et de diagonalisation des matrices dont les éléments sont représentés en double précision complexe. L'algorithme de Lanczos dont la stabilité est prouvée dans le cas de matrices symétriques réelles reste stable pour de petits angles θ dans le cas des matrices symétriques complexes qui apparaissent ici.

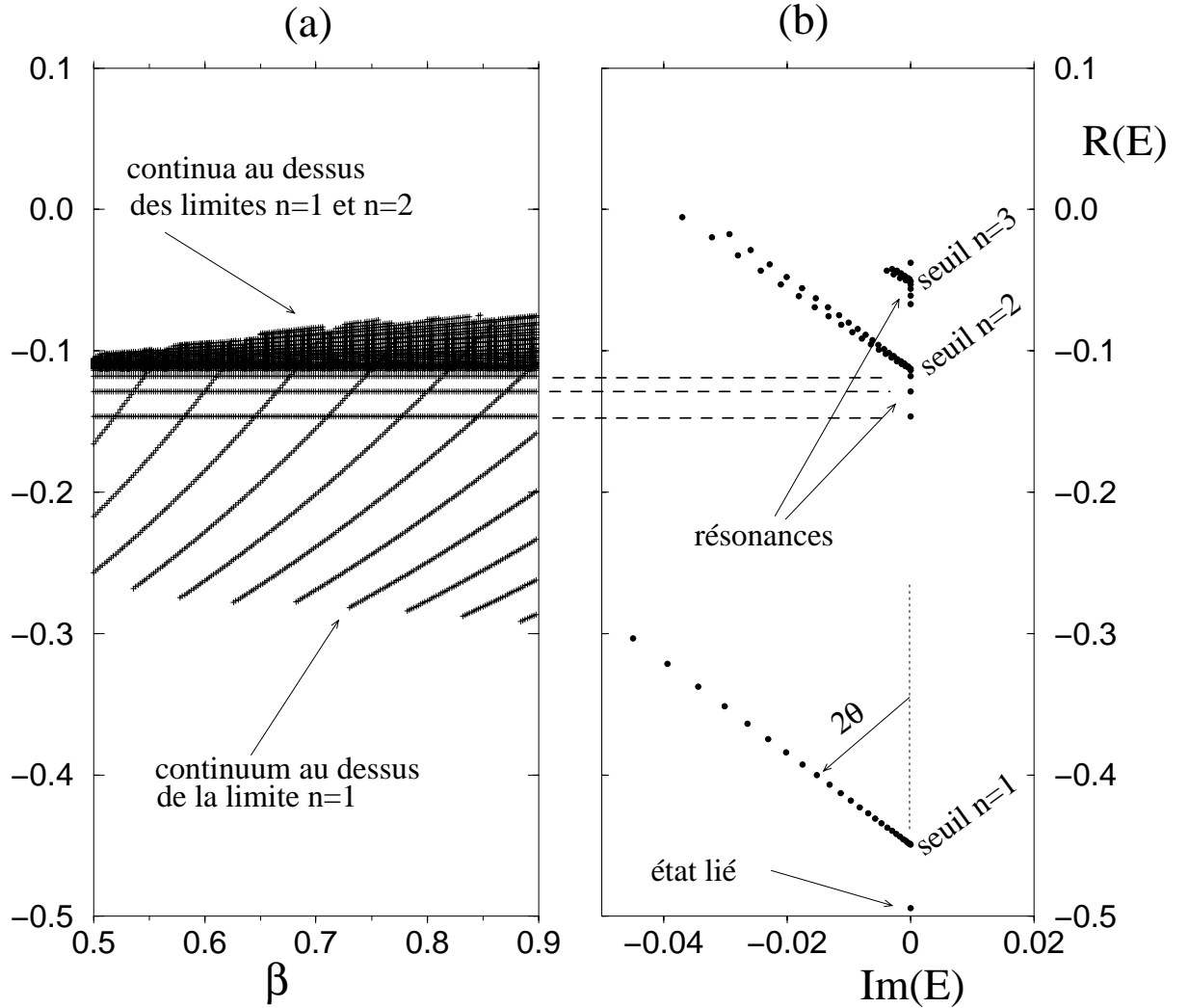


FIG. 6 – (a) : Energies propres des états de symétrie $^1S^e$ de $p^+p^+\mu^-$ en fonction du paramètre variationnel β (voir équations (8) et (9)). On distingue clairement les valeurs propres indépendantes de β qui donnent les résonances, des valeurs propres des continua. Les paramètres du calcul sont $\alpha = 1$, $\theta = 0$ (pas de rotation complexe). La troncature de la base est définie par $N_{\text{base}} = 46$ et $N_{x_{\text{max}}} = 22$. La taille de base est 8122. (b) : Spectre obtenu avec un angle de rotation complexe $\theta = 0.15$ et $\beta = 1$. On observe l'état lié de symétrie $^1S^e$ sous la limite de dissociation $n = 1$ et un continuum discrétisé tourné d'un angle 2θ juste au dessus. Sous la limite de dissociation $n = 2$, on observe des valeurs propres discrètes, les résonances, et au dessus, des continua. Le même phénomène se répète pour chaque limite de dissociation. L'échelle utilisée pour l'axe imaginaire permet de voir les continua tournés, mais ne permet pas de distinguer la très faible partie imaginaire des énergies des résonances. La discrétisation des continua qui apparaît clairement sur le graphe (b) se retrouve pour $\theta = 0$ sur le graphe (a) si on regarde les valeurs propres pour un β fixé.

Afin de répondre à la demande des physiciens des atomes exotiques de l'institut Paul Scherrer, je mène actuellement le calcul systématique des résonances des états $^1S^e$, $^3S^e$, $^3P^o$ et $^1P^o$ des ions moléculaires $pp\mu$, $dd\mu$, $pp\pi$, $dd\pi$ et $dt\mu$ sous les limites de dissociation $n = 2, 3$ et 4 , avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-9} sur les énergies et de 10^{-3} sur les largeurs. Nos résultats pour les énergies sont en accord avec ceux qu'on trouve dans la littérature citée dans le paragraphe 4.6.1, et apportent un progrès en précision de 2 ou 3 ordres de grandeur. Les résultats sur la largeur des résonances sont nouveaux pour beaucoup d'entre eux. Les quelques largeurs déjà publiées sont moins fiables et moins précises que les notres, et ne sont pas toujours en bon accord avec les notres. L'ensemble de ces résultats fera l'objet d'une publication. La Table (4) donne à titre d'exemple la position dans le plan complexe des résonances $^1S^e$ de $pp\mu$ et $dd\mu$ sous la limite de dissociation $n = 2$.

$p^+p^+\mu^-$								
v	$\mathcal{R}(E)$	E_b	$\mathcal{I}m(E)$	$\mathcal{I}m(E)$	Γ			
	u.a. μ	eV	u.a.	meV	ps $^{-1}$			
0	-1.146 404 681 6	191.615 469	1.513e-07	0.851	2.587			
1	-.128 885 489 9	93.044 609	2.625e-07	1.477	4.488			
2	-.118 028 795 2	31.959 950	2.062e-07	1.16	3.525			
3	-.113 949 703 8	9.009 144	6.157e-08	0.346	1.053			
4	-.112 844 247 0	2.789 346	1.944e-08	0.109	0.332			
5	-.112 504 564 1	0.878 137	6.15e-09	0.035	0.105			
$E_{diss.}$	-.112 348 491 1							
$d^+d^+\mu^-$								
				μeV	ns $^{-1}$			
0	-.157 099 321 6	218.111 562	3.411e-10	1.919	5.832			
1	-.142 377 329 0	135.279 000	1.031e-09	5.801	17.626			
2	-.131 302 505 8	72.967 056	1.630e-09	9.171	27.867			
3	-.124 003 892 2	31.901 768	1.453e-09	8.175	24.841			
4	-.120 576 317 1	12.616 686	6.674e-10	3.755	11.410			
5	-.119 277 925 0	5.311 348	2.914e-10	1.640	4.982			
6	-.118 738 317 4	2.275 272	1.27e-10	0.715	2.17			
7	-.118 508 325 0	0.981 231	5.5e-11	0.31	0.94			
$E_{diss.}$	-.118 333 928 9							

TAB. 4 – Position dans le plan complexe des premières résonances $^1S^e$ des ions moléculaires $p^+p^+\mu^-$ et $d^+d^+\mu^-$ sous la limite de dissociation $n = 2$. Les rapports de la masse du muon à celle du proton ou du deutéron sont $M_p/m_\mu = 8.8802444$ et $M_d/m_\mu = 17.7516751219$ [91]. L'unité atomique muonique (u.a. μ) d'énergie est $E_I = 5626.45046135$ eV. Les limites de dissociation $E_{diss.}$ sont obtenues avec l'équation (5). La colonne 1 donne le nombre quantique de vibration v des résonances. Les colonnes 2 et 3 donnent la position $\mathcal{R}(E)$ et l'énergie de liaison $E_b = (E_{diss.} - \mathcal{R}(E))E_I$. Les colonnes 4 et 5 donnent la partie imaginaire des énergies, en unité atomique muonique et en meV. La sixième colonne donne le taux de dissociation Coulombienne obtenu en utilisant la relation (13). Ces résultats ont été obtenus avec une base contenant 41223 fonctions, avec $N = 118$ et $N_{x_{max}} = 18$.

4.6.4 Interprétation des résultats

Les énergies de liaison des résonances données dans la seconde colonne de la table (4) suivent une loi de décroissance exponentielle en fonction du nombre vibrationnel v . L'approximation de Born Oppenheimer fournit une explication simple de ce phénomène. En effet, les résonances sont supportées par la courbe d'énergie potentielle de symétrie $3d\sigma_g$ ($n_\eta = 2, n_\xi = 0, \Lambda = 0$). Pour de grandes distances internucléaires R , le système physique peut être vu comme un atome $p^+\mu^-$ placé dans le champ électrostatique Coulombien du second noyau. L'atome $p^+\mu^-$ dans le niveau $n = 2$ possède une polarisabilité linéaire, ce qui permet de montrer qu'à grande distance la courbe d'énergie potentielle varie comme $-A/R^2$ sous la limite de dissociation, avec $A = 3$. Dans un tel potentiel, l'équation de Schrödinger radiale s'écrit :

$$\left(-\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\gamma^2}{R^2}\right) \psi(R) = -K^2 \psi(R), \quad (14)$$

où $-K^2 > 0$ est proportionnel à l'énergie de liaison, $\gamma^2 = 2MA$ et où M est la masse réduite des deux noyaux. Le potentiel en $1/R^2$ pur est pathologique au sens où les conditions de normalisation des fonctions d'onde ne déterminent pas des niveaux d'énergie discrets. Néanmoins, si on impose à deux états d'énergie distinctes d'être orthogonaux, on montre [92, 93] que les énergies de liaison décroissent vers la limite de dissociation en suivant une loi exponentielle donnée par :

$$E_{v+1} = E_v e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{\gamma^2-1/4}}}. \quad (15)$$

Ce comportement correspond exactement à celui prédit par la règle de quantification semi-classique de Bohr-Sommerfeld. La figure (7) illustre ce comportement exponentiel des énergies de liaison pour les résonances de $p^+p^+\mu^-$ et $d^+d^+\mu^-$ de la table (4). Les décréments logarithmiques 1.16 et 0.851 obtenus par ajustement des points sont en bon accord avec la formule (15) qui donne 1.22 et 0.863 pour les masses indiquées dans la table (4). L'accord peut être sensiblement amélioré si on utilise comme masse réduite non pas celle des deux protons (ou deux deutons), mais celle du mouvement relatif d'un proton et d'un atome d'hydrogène muonique qui vaut $M(M+1)/(2M+1)$ où M est la masse du proton en unités atomiques muoniques : on attend dans ce modèle les décréments 1.19 et 0.851.

La table (4) montre également que les durées de vie Coulombiennes d'un même état des deux isotopes $p^+p^+\mu^-$ et $d^+d^+\mu^-$ sont très différentes. A l'approximation de Born Oppenheimer à l'ordre 0, valable pour des noyaux très lourds, il n'y a pas de couplage entre les états supportés par les diverses courbes électroniques. Les résonances sont donc des états stables. Les couplages et donc les taux de désexcitation des résonances sont d'autant plus importants que la masse des noyaux diminue. On comprend ainsi que les résonances de $d^+d^+\mu^-$ aient une durée de vie beaucoup plus longue (plus de 2 ordres de grandeur) que celles de $p^+p^+\mu^-$.

4.6.5 Conclusion et perspectives

Dans les expériences menées à l'institut Paul Scherrer, les atomes exotiques $p^+\mu^-$ ou $p^+\pi^-$ sont créés dans des états excités avec $n \approx 14$. Ils sont détectés par spectrométrie des rayons X émis lors de leur désexcitation. La présence d'ions moléculaires dans des états

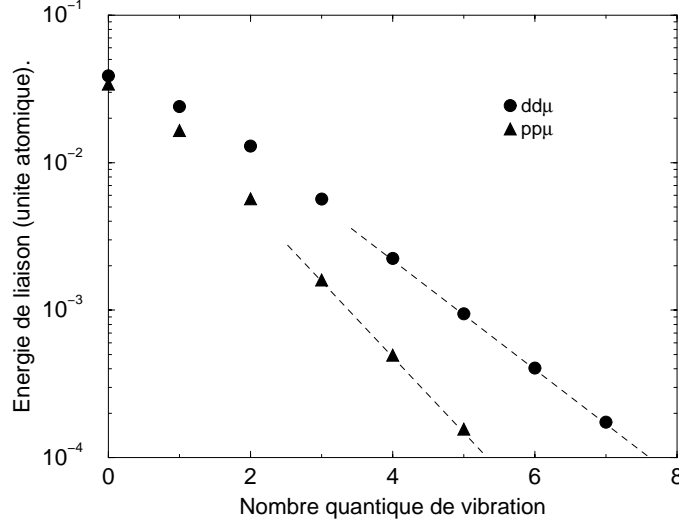


FIG. 7 – Partie réelle des énergies des résonances $^1S^e$ de $p^+p^+\mu^-$ et $d^+d^+\mu^-$ sous la limite de dissociation $n = 2$ en fonction du nombre quantique de vibration v . Les données sont issues de la table (4). Les tirets sont les ajustements des énergies de liaison par la loi exponentielle donnée par l'équation (15).

quasi-liés sous les limites de dissociation $n = 2, 3, \dots$ devrait être révélée par la présence de raies satellites dans le rouge des raies atomiques correspondantes. A ce jour, les ions moléculaires exotiques n'ont pas été clairement identifiés dans les expériences du PSI sur l'hydrogène muonique [94]. Pour une résonance d'un ion moléculaire exotique, il existe deux voies de désexcitation. La première est la dissociation Coulombienne, dont le taux est directement lié à la partie imaginaire de l'énergie complexe de la résonance. A partir de la table (4), on obtient des durées de vie de l'ordre d'une fraction de ps pour $p^+p^+\mu^-$, et de l'ordre de 200 ps pour $d^+d^+\mu^-$. Cette voie ne participe pas au signal de rayons X. La seconde voie est la désexcitation radiative des résonances dont la durée de vie est estimée à 17 ps pour les deux isotopes. Ces ordres de grandeur expliquent clairement pourquoi on n'observe pas de raies X satellites dues à $p^+p^+\mu^-$. Ils montrent aussi que des raies satellites sont attendues dans le cas de $d^+d^+\mu^-$ et qu'elles seront un outil de diagnostic des populations des différentes résonances.

Si les durées de vie Coulombiennes des résonances sont très bien connues par nos calculs, la durée de vie radiative de 17 ps n'est qu'une estimation. A partir de nos résultats (énergie et fonction d'onde des résonances), j'ai le projet de calculer la durée de vie radiative des résonances qui est liée aux éléments de matrice de l'opérateur dipôle électrique entre la résonance de départ et les états finals possibles.

5 Le problème à trois corps en deux dimensions

5.1 Motivations

Le nombre de travaux consacrés à l'étude théorique ou expérimentale de l'hélium en deux dimensions est extrêmement faible. C'est en physique du solide que le problème à trois corps en deux dimensions a d'abord été abordé. En effet, sous forte irradiation lumineuse, les électrons et les trous créés dans un semiconducteur peuvent former non

seulement des excitons hydrogénoïdes (paire électron-trou he), mais aussi des excitons chargés, ou trions (hhe et hee). Dès 1958, Lampert [95] a indiqué que les trions devraient être observables à très basse température, entre 1 et 4 K où leur énergie de liaison est supérieure à kT . Plus tard, A.I. Bobrysheva ou B. Stébé ont compris [96, 97] que les trions seraient plus facilement observables dans des structures à deux plutôt qu'à trois dimensions où leur énergie de liaison est plus grande. En effet, les trions sont alors plus stables et sont à l'origine de raies satellites des raies excitoniques mieux séparées. C'est en 1993 que les premières observations expérimentales de trions dans des structures quasi 2D ont été rapportées [98]. Les électrons et les trous ont des masses effectives qui dépendent de la nature des semi-conducteurs. Le rapport de leur masse m_h/m_e peut varier de quelques unités à quelques dizaines. Le calcul des énergies de liaison des trions requiert donc une approche non adiabatique. Les calculs publiés concernent l'état fondamental du trion, et utilisent un traitement variationnel du hamiltonien complet [96, 97] ou d'un hamiltonien approché [99]. Une des signatures des raies dues aux trions est leur comportement dans un champ magnétique intense perpendiculaire au plan du semiconducteur. Cette signature a été étudiée par B. Stébé [100] et D.A. Whittaker [101] et constitue un des développements possibles de nos calculs.

A ma connaissance, la résolution complète du problème à trois corps en deux dimensions n'a jamais été abordé en physique atomique. Seule une référence explore le problème de l'ion moléculaire H_2^+ en deux dimensions [102], dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer pour donner les premières courbes d'énergie potentielle. Le problème de l'hélium en deux dimensions est néanmoins intéressant. En effet, classiquement, les mouvements de moment cinétique total nul du "vrai" hélium 3D se passent dans un plan fixe et sont identiques aux mouvements classiques du système 2D. Par ailleurs, B. Eckhart et K. Sacha [103] ont récemment montré que la dynamique des états S^e de l'hélium au voisinage du seuil de double ionisation se passe essentiellement dans le plan des trois charges.

C'est sous l'impulsion conjointe de Dominique Delande pour l'aspect atomique et de Monique Combescot pour l'aspect trions que j'ai développé un modèle quantique exact du problème Coulombien à trois corps qui conduit à une écriture polynomiale de l'équation de Schrödinger en terme de quatre oscillateurs harmoniques indépendants. L'équation de Schrödinger se ramène alors à un problème linéaire du type (1) ayant les propriétés requises (voir section 3.1) pour obtenir efficacement des solutions précises.

5.2 Les nouvelles coordonnées

Les opérations de symétrie laissant invariant le hamiltonien du problème Coulombien à trois corps et à deux dimensions sont l'invariance par rotation autour d'un axe Δ perpendiculaire au plan, la parité (qui est la rotation d'angle π autour de Δ), et l'échange dans le cas où deux des particules sont identiques. Les états propres du hamiltonien peuvent donc être indexés par un nombre quantique "magnétique" M_L , et éventuellement la symétrie d'échange, la parité de l'état étant $(-1)^{M_L}$.

Les 6 coordonnées nécessaires pour repérer les trois particules dans leur plan se ramènent à quatre coordonnées dans le référentiel du centre de masse. Comme je l'ai indiqué dans la section 3.1, c'est le choix du système de coordonnées qui détermine l'expression du hamiltonien et donc la possibilité de définir une base de fonctions qui donne de fortes règles de sélection et conduit à un système linéaire impliquant des matrices creuses.

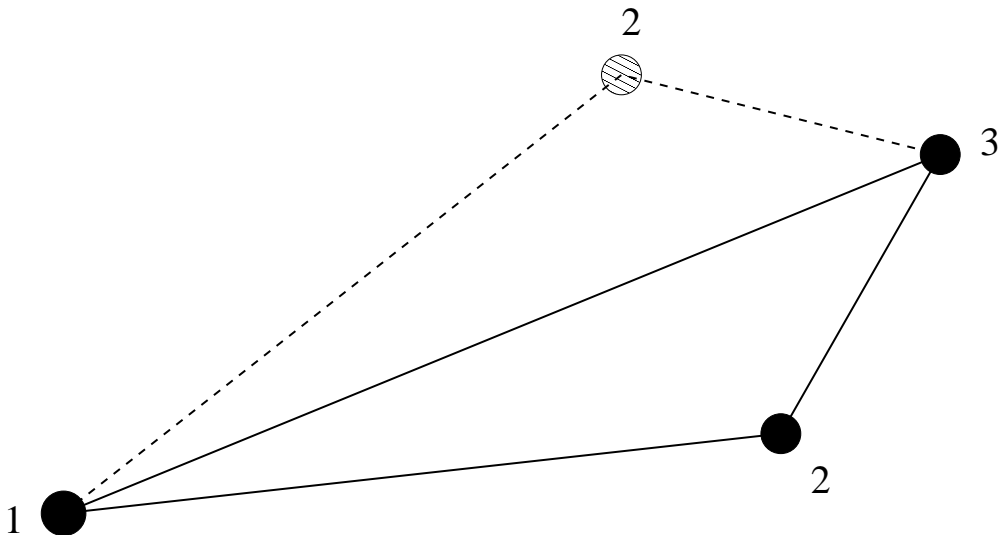


FIG. 8 – Deux configurations différentes des trois charges qui conduisent aux mêmes coordonnées périmétriques.

Il était tentant d'essayer de reprendre les coordonnées périmétriques données par l'équation (7) qui ont fait le succès de notre méthode en trois dimensions. Ce sont en effet trois coordonnées radiales qui repèrent la position des trois particules dans le plan et qui, jointes à un angle de rotation ϕ autour de Δ semblent utilisables pour le problème strictement plan. Or, il n'en est rien, car comme le montre la figure (8), différentes configurations des trois charges conduisent aux mêmes coordonnées périmétriques! En trois dimensions, cette ambiguïté n'existe pas car les coordonnées périmétriques sont associées à trois angles d'Euler qui repèrent l'orientation d'un trièdre lié aux trois particules par rapport à un référentiel fixe.

Un nouveau système de coordonnées a donc été introduit. Il est fortement inspiré des coordonnées paraboliques bien connues pour traiter efficacement l'effet Stark de l'hydrogène [104] ou bien le problème de l'hydrogène en deux dimensions [105]. Il satisfait les trois derniers critères énoncés dans la section 3.1, et ouvre donc la voie à des calculs numériques efficaces. Le premier critère n'est pas vérifié car les fonctions de base imposées par les nouvelles coordonnées présentent une décroissance à longue distance légèrement moins rapide que la décroissance exponentielle attendue. Cela ne semble pas avoir de conséquence sur la convergence numérique des énergies propres.

5.3 Résultats

Le modèle exact du problème à trois corps Coulombien en deux dimensions permet de modéliser tous les états de moment cinétique M_L possibles. Le premier système étudié est l'atome d'hélium avec un noyau de masse infinie. Les résultats obtenus font l'objet de la sixième publication insérée [106]. Les énergies obtenues sont en très bon accord avec les séries de Rydberg attendues dans le modèle du défaut quantique. Cela a permis de déterminer les défauts quantiques de l'hélium 2D, et surtout de valider la méthode de calcul.

Les développements futurs de ce nouveau modèle sont multiples, certains faisant l'objet de collaborations.

- En prenant en compte le mouvement du noyau négligé dans le cas de l'hélium, il est possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental des trions hee et hhe en fonction du rapport des masses m_h/m_e . Nos résultats "exacts" montrent que ceux de B. Stébé [97] sont justes à mieux que un pour cent près, et que les calculs plus récents de A. Thilagam [99] donnent des résultats beaucoup moins fiables.
- J'ai également montré qu'avec nos coordonnées, il est possible de prendre en compte l'action d'un champ électrique extérieur. Cela ouvre la voie à l'étude de la dynamique de l'hélium 2D en champ continu ou alternatif. Ce travail se développe en collaboration avec les groupes de A. Buchleitner ou de K. Sacha.
- Enfin, le développement des calculs appliqués à la physique des trions passe par la prise en compte d'un champ magnétique perpendiculaire au plan du semiconducteur. Ces calculs sont menés en collaboration avec T. Jonckheere.

Quatrième partie

Projets de recherche

Les projets de recherche que je souhaite développer sont principalement de nature expérimentale. Ils s'inscrivent dans la continuité des travaux présentés dans ce mémoire, toujours avec une visée métrologique.

Ils consistent à construire une expérience pour mesurer, avec une incertitude d'intérêt métrologique, la fréquence d'une transition à deux photons de l'ion moléculaire H_2^+ et d'en déduire une nouvelle détermination du rapport M/m des masses du proton et de l'électron. En effet, si on fait abstraction des effets relativistes et radiatifs (i.e. relevant de l'électrodynamique quantique), le hamiltonien de l'ion moléculaire H_2^+ , en unités atomiques, ne dépend que d'un seul paramètre, le rapport M/m . On conçoit donc aisément que la mesure d'une fréquence de transition entre deux niveaux de H_2^+ permette de déterminer ce rapport. L'incertitude sur la mesure envisagée est susceptible d'améliorer celle sur M/m d'un facteur 10 par rapport à la valeur recommandée par l'ajustement des constantes fondamentales de 1999 (CODATA) [91]. La première transition étudiée sera la transition à deux photons sans effet Doppler entre les niveaux $J = 0, v = 0$ et $J = 0, v = 1$ de H_2^+ . En effet, pour cette transition, on bénéficie d'une quasi coïncidence avec une raie d'émission du laser à CO_2 à $9.128 \mu\text{m}$. Nos calculs prévoient un taux de transition d'environ 400 s^{-1} pour un flux laser de 100 W/mm^2 et une largeur de raie expérimentale de 10 kHz [64]. Les principales parties de cette expérience sont :

Le piège : Les états liés de H_2^+ ont une très longue durée de vie, les raies attendues sont donc très étroites. Concrètement, elles devront être observées pendant des temps d'interaction de l'ordre de la milliseconde, avec un laser étroit, de largeur inférieure au kHz. Les ions seront donc confinés dans un piège. On a choisi d'utiliser un piège quadrupolaire radio fréquence (piège de Paul), fonctionnant sous ultravide pour limiter les collisions avec le gaz résiduel. Le nombre d'ions communément obtenu dans ce genre de piège est de 10^5 à 10^6 .

Production d'ions dans l'état $J = 0, v = 0$: Dans un premier temps, les ions H_2^+ seront produits par bombardement électronique à partir de H_2 . Cette méthode très simple à mettre en oeuvre produit des ions avec une distribution de niveaux rovibrationnels qui ne contient que quelques % d'ions dans le niveau souhaité ($J = 0, v = 0$). Pour observer commodément la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$, il faut éliminer les ions produits dans les états de $v > 0$ par photodissociation sélective avec un laser ultraviolet. Il est ainsi possible de préparer un nuage d'ions H_2^+ dans le seul état vibrationnel $v = 0$. (L'absence de couplages à un photon entre états liés de H_2^+ assure la pérennité dans le temps des populations rovibrationnelles des ions, malgré les interactions Coulombiennes entre les ions). Dans un second temps, nous envisageons de produire les ions H_2^+ dans l'état rovibrationnel désiré ($J = 0, v = 0$) par ionisation multiphotonique de la molécule d'hydrogène. Il existe en effet un processus à 3+1 photons (de longueur d'onde proche de 302 nm) qui utilise comme niveau relai l'état $\text{C } ^1\Pi_u$ de H_2 , et qui produit sélectivement les ions H_2^+ dans l'état $v = 0$ [107].

Le laser d'excitation : Pour exciter la transition à deux photons sans effet Doppler, on utilisera un laser à CO_2 à $9.128 \mu\text{m}$, qui sera construit en collaboration avec le BNM/LPTF. Pour obtenir un flux de l'ordre de 100 W/mm^2 , il sera indispensable d'utiliser une cavité optique résonnante de surtension 100 environ. Ultérieurement,

pour sonder les transitions entre états liés de H_2^+ pour lesquelles il n'existe pas de coïncidence avec les raies du laser à CO_2 , nous pensons utiliser des diodes laser infrarouge de puissance (à transitions intra-bande) qui sont apparues récemment.

La détection : Après transition vers l'état $v = 1$, les ions excités seront détectés par photodissociation en $\text{H} + \text{H}^+$, en utilisant le même laser UV que pour l'étape de préparation. Comme il est possible de faire fonctionner le piège de Paul dans des conditions où les protons H^+ produits restent confinés, il reste alors à ouvrir le piège, à séparer les protons des ions H_2^+ par un temps de vol, et à les compter à l'aide d'un multiplicateur d'électrons. Les étapes de préparation, d'excitation et de détection prévues permettront d'obtenir un signal sur fond noir, c'est à dire détectable malgré le faible nombre d'ions attendus dans l'état initial de la transition (de l'ordre de 1000 pour chaque remplissage du piège).

Vers une expérience de métrologie : Le premier but de l'expérience est l'observation de la transition à deux photons sans effet Doppler entre états liés de H_2^+ , et l'analyse de ses caractéristiques spectroscopiques. A partir de là, l'expérience pourra être optimisée dans une perspective métrologique.

Les perspectives scientifiques de cette expérience sont multiples.

- Le rapport M/m est une des constantes physiques fondamentales dont les valeurs sont périodiquement évaluées par un comité international (CODATA) à partir des données les plus précises de la littérature. La détermination actuelle de ce rapport repose essentiellement sur la comparaison des fréquences cyclotron de l'électron et d'ions atomiques [108]; son incertitude relative est de $2 \cdot 10^{-9}$. A cet égard, l'intérêt de l'expérience proposée est double. D'une part, on peut espérer améliorer la connaissance de cette constante fondamentale d'un facteur 10. D'autre part, la détermination d'une quantité physique par une méthode unique, aussi précise soit-elle, risque toujours d'être entachée d'erreurs systématiques non contrôlées. Il est donc très important de disposer de plusieurs méthodes pour la détermination d'une même quantité. Or la méthode que nous proposons ici pour mesurer M/m est entièrement différente de celles utilisées jusqu'à maintenant.
- La spectroscopie de l'espèce moléculaire la plus simple, H_2^+ , est très mal connue. Seules des transitions purement rotationnelles [109], ou dipolaires électriques entre états proches de la limite de dissociation ont été observées [110]. Nous proposons ici d'utiliser une transition à deux photons très étroite, entre les deux premiers niveaux vibrationnels, qui n'a jamais été observée.
- Cette expérience est de nature à stimuler des progrès importants dans le domaine de l'électrodynamique quantique des systèmes moléculaires simples, jusqu'à maintenant peu étudié. En effet, pour obtenir une détermination de M/m avec une incertitude de 10^{-10} , il faut connaître les corrections relativistes et radiatives à l'énergie des niveaux étudiés avec une précision 30 fois meilleure que celle dont on dispose pour l'instant. D'après plusieurs spécialistes d'électrodynamique quantique en physique atomique, un calcul de ces corrections paraît réalisable. Il sera effectué dans le cadre de collaborations internationales et bénéficiera de l'expertise scientifique de P. Indelicato au LKB.

Le projet expérimental proposé ici n'est pas isolé dans le contexte international. Actuellement, il existe trois familles d'expériences visant à déterminer le rapport des masses du proton et de l'électron. Tout d'abord l'expérience du groupe de Van Dyck [108] com-

pare les fréquences cyclotron de l'électron et d'ions atomiques ; elle est principalement à l'origine de la valeur retenue actuellement dans le CODATA. La seconde méthode repose sur la mesure du facteur gyromagnétique de l'électron dans des ions hydrogénoïdes, et la comparaison avec les prédictions théoriques de la QED [33, 111]. Cette méthode est en passe de diminuer l'incertitude d'un facteur 3. La troisième méthode, qui repose sur la spectroscopie d'espèces composées de protons et d'électrons, est celle que nous proposons ici. Il faut noter qu'un projet similaire est développé en Allemagne, à Dusseldorf dans le groupe de S. Schiller [112], en utilisant des transitions entre états liés de l'ion moléculaire HD^+ .

En soutien à l'expérience de spectroscopie à deux photons de H_2^+ , plusieurs calculs sur les ions H_2^+ et ses variétés isotopiques sont à prévoir, afin d'être en mesure de diversifier les transitions où l'expérience et la théorie peuvent être comparés. Dans cette perspective, je me propose de :

- Calculer les états D^e de H_2^+ pour être en mesure d'évaluer les probabilités de transition à deux photons entre états $^3P^o$.
- Mettre en oeuvre le calcul les états P^o de l'ion moléculaire HD^+ , afin de prédire l'ordre de grandeur de la probabilité de transition à deux photons entre les états que S. Schiller se propose de sonder [112].

Enfin, je compte également d'une part achever le calcul des énergies des résonances des ions moléculaires exotiques et comparer leur durée de vie Coulombienne à leur durée de vie radiative, et d'autre part poursuivre les calculs sur le modèle de l'hélium en deux dimensions, en collaboration avec K. Sacha de l'Institut de Physique Marian Smoluchowski de Cracovie.

Cinquième partie

Appendices

A Approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, pour l'ion moléculaire H_2^+ , on traite quantiquement le mouvement de l'électron dans le potentiel créé par les noyaux séparés d'une distance R fixée. Le moment cinétique total est conservé et donne les deux nombres quantiques exacts L et M . Comme le mouvement électronique est traité pour des noyaux fixes, la projection du moment cinétique sur l'axe internucléaire est également conservée. Le nombre $-L \leq T \leq L$ associé à cette projection est donc un nombre quantique dans l'approximation de Born-Oppenheimer⁵. Comme il existe une dégénérescence essentielle entre les niveaux de nombre T et $-T$, on utilise le nombre $\lambda = |T|$.

La position de l'électron peut être repérée par les trois angles d'Euler (ψ, θ, ϕ) et les coordonnées sphéroïdales (aussi appelées coordonnées elliptiques) pour lesquelles l'équation de Schrödinger est séparable. Ces coordonnées sont définies par :

$$\begin{cases} \eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \\ \xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \end{cases}, \quad (16)$$

leurs domaines de variation sont indépendants et donnés par $-1 \leq \eta \leq 1$ et $1 \leq \xi \leq \infty$. La fonction d'onde décrivant H_2^+ dans le cadre de l'approximation de Born Oppenheimer s'écrit :

$$\Psi_{(BO)}^{LM} = D_{MT}^{J*}(\psi, \theta, \phi) \Phi_T^{LM} \quad (17)$$

avec

$$\Phi_T^{LM} = f_{n_\eta, n_\xi, \lambda}(\eta, \xi) \cdot g_{n_\eta, n_\xi, \lambda, L}^{L, v}(R) \quad (18)$$

où $f_{n_\eta, n_\xi, \lambda}$ et $g_{n_\eta, n_\xi, \lambda, L}^{L, v}$ sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde de vibration. La recherche des solutions de carré intégrable des équations de Schrödinger effectives en η et ξ conduisent pour chaque distance R à une quantification des niveaux d'énergie électronique possibles. Le tracé de ces niveaux donne la figure (5). Chaque niveau est simplement indexé par les numéros de la solution en η et de celle en ξ . La parité électronique π_e étant une opération de symétrie exacte, les niveaux ont une parité électronique bien définie, appelée symétrie u/g . Finalement, les courbes électroniques Born-Oppenheimer du problème à trois corps Coulombien peuvent être classées à l'aide des cinq nombres quantiques $(L, M, n_\eta, n_\xi, \lambda)$ et de la symétrie u/g . La dernière étape du calcul consiste à calculer les niveaux vibrationnels v du mouvement relatif des noyaux dans les potentiels électroniques. On peut déterminer quelles sont les symétries exactes qui donnent des niveaux supportés par les courbes électroniques d'indices $(n_\eta, n_\xi, \pi_e, \lambda)$ en utilisant les résultats suivants :

- La parité complète Π , la parité électronique et l'échange des noyaux P_{12} sont liées par $\Pi = \pi_e P_{12}$.
- La parité électronique est donnée par $\pi_e = (-1)^{\lambda + n_\eta}$.
- $\lambda \leq L$.

⁵Dans les méthodes exactes, on prend en compte entièrement les couplages entre les états de T différents (T-mixing).

- L'étude de la structure angulaire des états de moment cinétique total L montre que si $\lambda = 0$, la seule parité possible est $\Pi = (-1)^L$.

Enfin, le diagramme de corrélation (voir figure (5)) peut être construit en sachant que :

- La limite de dissociation n est liée à n_η et n_ξ par $n = n_\xi + \left[\frac{n_\eta}{2}\right] + \Lambda + 1$ où $[]$ désigne la partie entière.
- A la limite de l'atome uni ($R=0$), l'état électronique moléculaire $(n_\eta, n_\xi, \lambda = |T|)$ tend vers un état hydrogénoïde (n_0, l_0, m_0) tel que :

$$\begin{cases} n_0 = n_\xi + n_\eta + T + 1 \\ l_0 = n_\eta + T \\ m_0 = T \end{cases} \quad (19)$$

B Factorisation des fonctions d'onde

La méthode pour déterminer quelle peut être la factorisation des fonctions d'onde des états S , P , D ... du problème à trois corps consiste à étudier un système plus simple, connu et ayant les mêmes symétries : un atome composé d'un noyau de masse infinie et de deux électrons pour lesquels on néglige la répulsion électronique. L'ensemble des coordonnées utilisées est défini sur la figure (9).

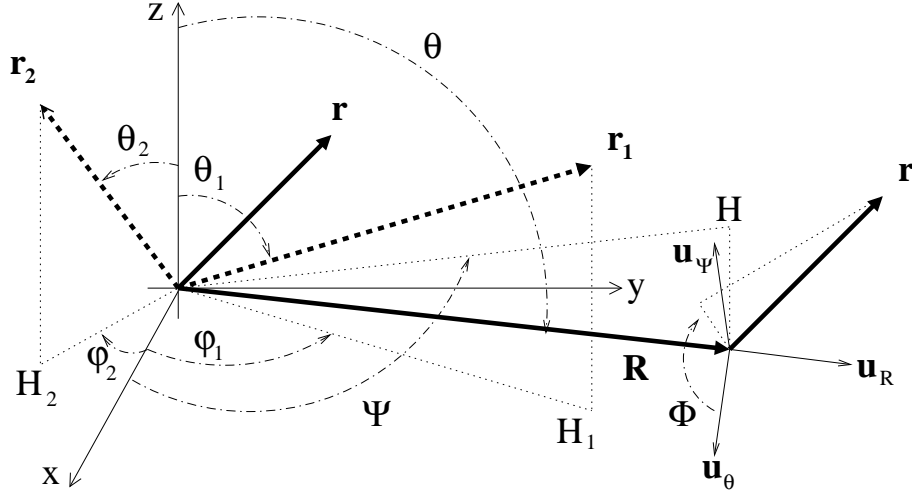


FIG. 9 – Les positions des deux électrons par rapport au noyau sont \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Elles sont représentées en tirets. Le vecteur qui relie les deux électrons est $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Les points H_1 , H_2 et H sont les projections de \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 et \mathbf{R} dans le plan (xy) . Les coordonnées sphériques de chacun des électrons sont $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ et $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$. Les coordonnées sphériques de \mathbf{R} sont (R, θ, Ψ) . Le vecteur \mathbf{r} qui joint le noyau au barycentre des deux électrons est repéré en coordonnées cylindriques (ρ, Φ, ζ) dans la base mobile $(\mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\Phi, \mathbf{u}_R)$ des coordonnées sphériques de \mathbf{R} .

Les énergies et les fonctions propres du système bi-hydrogénoïde sont connues. Si on choisit de diagonaliser simultanément le hamiltonien et les moments cinétiques individuels des deux électrons, on indexe les états propres par les nombres quantiques (n_1, l_1, m_1) et (n_2, l_2, m_2) . Les énergies propres ne dépendent que de n_1 et n_2 . Si on repère chaque électron par ses coordonnées sphériques par rapport au noyau $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ et $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$, les fonctions propres sont données par :

$$\langle r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2 | n_1, l_1, m_1, n_2, l_2, m_2 \rangle = R_{n_1}^{l_1}(r_1) Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) R_{n_2}^{l_2}(r_2) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2). \quad (20)$$

On peut également choisir de diagonaliser simultanément le hamiltonien, le moment cinétique total et la parité. On introduit alors les symétries S^e , P^e , P^o , D^e etc, du problème à trois corps, et les états $|J, M\rangle$ associés. On repère alors le système à l'aide de trois angles d'Euler (θ, Ψ, Φ) définis sur la figure (9) et de trois coordonnées radiales. Il existe de nombreux choix de coordonnées radiales. Un choix naturel consiste à utiliser les deux distances r_1 et r_2 et le cosinus de l'angle entre les positions des deux électrons $\cos \theta_{12}$. On utilisera en fait plutôt les coordonnées $(r_1, r_2, \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2)$ car ces trois quantités ont des expressions linéaires ou quadratiques en coordonnées périmétriques (voir équation (7)). On a en effet $r_1 = (x + y)/2$, $r_2 = (x + z)/2$ et $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 = (x(x + y + z) - yz)/4$. On utilisera

également les coordonnées radiales (R, ρ, ζ) (voir la figure (9) et son commentaire pour leurs définitions).

La fonction d'onde d'un état de J et M donnés s'écrit à l'aide des éléments de matrice de l'opérateur rotation [113] $D_{M,T}^J$ et fait intervenir $2J + 1$ fonctions radiales Φ_T^{JM} :

$$\Psi^{JM} = \sum_{T=-J}^J D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi) \Phi_T^{JM}. \quad (21)$$

L'effet de l'opérateur parité sur ces fonctions est donné par :

$$\Pi D_{M,T}^{J*}(\psi, \theta, \phi) = (-1)^{J+T} D_{M,-T}^{J*}(\psi, \theta, \phi) \quad (22)$$

La formule d'addition des moments cinétiques

$$|J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | J, M \rangle |l_1, m_1\rangle \otimes |l_2, m_2\rangle \quad (23)$$

donne la décomposition d'un état $|n_1, n_2, J, M\rangle$ d'énergie E_{n_1, n_2} dans la base découplée :

$$|n_1, n_2, J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | J, M \rangle |n_1, l_1, m_1\rangle \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle. \quad (24)$$

C'est en essayant d'écrire le second membre de l'équation (24) sous la forme (21) qu'on fait apparaître la factorisation des fonctions radiales des états de moment cinétique total J . Pour mener les calculs, plusieurs ingrédients sont nécessaires :

- l'expression des harmoniques sphériques en terme des fonctions de Legendre P_l^m , pour m positif :

$$Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta_1) e^{im\varphi_1}. \quad (25)$$

On obtient les harmoniques sphériques pour $m < 0$ en utilisant :

$$Y_l^{-m}(\theta_1, \varphi_1) = (-1)^m Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1). \quad (26)$$

- l'expression des coefficients de Clebsch Gordan impliqués dans la formule (24).
- la formule d'addition des fonctions de Legendre [114] :

$$P_l^0(\cos \theta_1) P_l^0(\cos \theta_2) + 2 \sum_{m=1}^l \left\{ \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_1) P_l^m(\cos \theta_2) \cos(m\varphi) \right\} = P_l^0(\cos \theta_{12}). \quad (27)$$

où

$$\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi. \quad (28)$$

Dans le cas des états S (pour $J = 0$), aucune factorisation n'apparaît. Le cas des états P^o a été traité par Wintgen [43]. Dans les deux paragraphes suivants, je détaille les calculs dans le cas des états P^e et D^e .

B.1 Factorisation des états P^e

La propriété de parité des fonctions $D_{M,T}^J$, équation (22), montre que les états P^e ne font intervenir qu'une seule fonction radiale et s'écrivent sous la forme (les variables des fonctions ne sont pas écrites) :

$$\Psi_e^{1M} = \frac{(D_{M,1}^{1*} + D_{M,-1}^{1*})}{\sqrt{2}} \psi_e^{1M} = \sin \theta \sin \Phi \psi_e^{1M}. \quad (29)$$

Pour obtenir un état de moment cinétique $J = 1$ à partir du couplage de deux moments l_1 et l_2 , il faut choisir $|l_1 - l_2| \leq 1$. Comme la parité du ket $|l_1, m_1\rangle$ est $(-1)^{l_1}$, on n'obtient des états pairs P^e qu'en couplant des états de même moment cinétique $l_1 = l_2 \geq 1$. La formule (24) devient donc, en choisissant de faire les calculs dans le cas $M = 0$ pour simplifier les écritures :

$$|n_1, l_1, n_2, l_1 \rightarrow 1, 0\rangle^e = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \langle l_1, l_1, m_1, -m_1 | 1, 0 \rangle |n_1, l_1, m_1\rangle \otimes |n_2, l_1, -m_1\rangle. \quad (30)$$

A partir de la formule de Racah [114], on obtient l'expression des coefficients de Clebsch Gordan :

$$\langle l_1, l_1, m_1, -m_1 | 1, 0 \rangle = (-1)^{l_1+m_1} \frac{2\sqrt{3}m_1}{\sqrt{2l_1(2l_1+1)(2l_1+2)}}. \quad (31)$$

Le coefficient s'annule pour $m = 0$, si bien que la somme (30) débute à l'indice $m_1 = 1$. En reportant (20), (25), (26) et (31) dans (30), on fait apparaître une somme qui est l'opposé de la dérivée par rapport à φ de la formule de somme des fonctions de Legendre (on a posé $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$). Comme

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} P_l(\cos \theta_{12}) = -\sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \varphi P'_l(\cos \theta_{12}), \quad (32)$$

il vient :

$$|n_1, n_2, 1, 0\rangle^e = \frac{i\sqrt{3}(-1)^{l_1}(2l_1+1)R_{n_1}^{l_1}(r_1)R_{n_2}^{l_1}(r_2)}{2\pi\sqrt{2l_1(2l_1+1)(2l_1+2)}} P'_l(\cos \theta_{12}) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (33)$$

En calculant le facteur $(\mathbf{R} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_z$ dans les deux systèmes de coordonnées $(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$ et $(R, \theta, \Psi, \rho, \Phi, \zeta)$, on montre que :

$$(\mathbf{R} \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{u}_z = r_1 r_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2) = R \rho \sin \theta \sin \Phi. \quad (34)$$

Cette relation montre que l'expression (33) est compatible avec la forme générale (29) d'un état de symétrie P^e . Comme $l_1 \geq 1$, il y a toujours au moins $r_1 r_2$ en facteur dans le produit des fonctions radiales hydrogénoïdes qui apparaît dans l'expression (33) : il est toujours possible de factoriser $R \rho$ dans la fonction radiale. De plus, comme la dérivée du polynôme de Legendre P_l est de degré $l_1 - 1$ et qu'il reste $(r_1 r_2)^{l_1-1}$ en facteur dans le produit de fonctions radiales hydrogénoïdes, la fonction d'onde (33) prend la forme :

$$\Psi_e^{1M} = \frac{(D_{M,1}^{1*} + D_{M,-1}^{1*})}{\sqrt{2}} R \rho \Phi_e^{1M}(r_1, r_2, \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) \quad (35)$$

On obtient bien la forme annoncée dans [42]. Dans le cas traité ici (atome d'hélium de masse infinie, sans répulsion électronique), la fonction $\Phi_e^{1M}(r_1, r_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est un polynôme en r_1 , r_2 et $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$ multiplié par une exponentielle décroissante dans les deux distances r_1 et r_2 . En coordonnées périmétriques, c'est également le produit d'un polynôme en (x, y, z) par une exponentielle décroissante en (x, y, z) .

B.2 Factorisation des états D^e

Le cas des états D^e est notablement plus compliqué. En effet, d'après l'équation (21), un état D fait intervenir 5 directions angulaires. Leur propriétés de parité montrent qu'on peut définir trois directions angulaires paires en posant :

$$\begin{cases} |0\rangle^e &= D_{M,0}^{2*} \\ |1\rangle^e &= (D_{M,-1}^{2*} - D_{M,1}^{2*})/\sqrt{2} \\ |2\rangle^e &= (D_{M,-2}^{2*} + D_{M,2}^{2*})/\sqrt{2}. \end{cases} \quad (36)$$

La fonction d'onde d'un état D^e s'écrit alors :

$$\Psi_e^{2,M} = F_0 |0\rangle^e + F_1 |1\rangle^e + F_2 |2\rangle^e \quad (37)$$

où F_0 , F_1 et F_2 sont trois fonctions radiales.

Pour obtenir un état de moment cinétique $J = 2$ et de parité paire à partir du couplage de deux moments l_1 et l_2 , il y a deux possibilités : $l_2 = l_1$ ou $l_2 = l_1 + 2$.

B.2.1 Couplage (l_1, l_1)

La formule (24) devient ici, en choisissant de faire les calculs dans le cas $M = 0$:

$$|n_1, l_1, n_2, l_1 \rightarrow 2, 0\rangle^e = \sum_{m_1=l_1}^{l_1} \langle l_1, l_1, m_1, -m_1 | 2, 0 \rangle |n_1, l_1, m_1\rangle \otimes |n_2, l_1, -m_1\rangle. \quad (38)$$

A partir de la formule de Racah, on obtient l'expression des coefficients de Clebsch Gordan :

$$\langle l_1, l_1, m_1, -m_1 | 2, 0 \rangle = \frac{(-1)^{l_1+m_1} 2\sqrt{3}(3m_1^2 - l_1(l_1+1))}{\sqrt{(2l_1-1)2l_1(2l_1+1)(2l_1+2)(2l_1+3)}}. \quad (39)$$

On reporte alors (20), (25), (26) et (39) dans (38). En regroupant les termes contenant $l_1(l_1+1)$, on fait apparaître la formule de somme des fonctions de Legendre. La somme des termes contenant le facteur m_1^2 est, au signe près, la dérivée seconde par rapport à φ du terme précédent. On obtient ainsi la fonction d'onde :

$$F = CR_{n_1}^{l_1}(r_1)R_{n_2}^{l_1}(r_2) \left\{ -l_1(l_1+1)P_{l_1}(\cos \theta_{12}) - 3\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} P_{l_1}(\cos \theta_{12}) \right\}, \quad (40)$$

avec

$$C = \frac{(-1)^{l_1+m_1} 2\sqrt{3}}{\sqrt{(2l_1-1)2l_1(2l_1+1)(2l_1+2)(2l_1+3)}} \frac{2l_1+1}{4\pi}. \quad (41)$$

En utilisant l'équation différentielle des polynômes de Legendre sous sa forme :

$$l_1(l_1+1)P_{l_1}(\cos \theta_{12}) = 2 \cos \theta_{12} P'_{l_1}(\cos \theta_{12}) - \sin^2 \theta_{12} P''_{l_1}(\cos \theta_{12}), \quad (42)$$

en explicitant la dérivée seconde par rapport à φ , et en utilisant l'expression (28) de $\cos \theta_{12}$ on aboutit à :

$$F = CR_{n_1}^{l_1}(r_1)R_{n_2}^{l_1}(r_2) \left\{ (A_1 + A_2) P_{l_1}''(\cos \theta_{12}) + A_{12} \left(P_{l_1}'(\cos \theta_{12}) + 2 \cos \theta_{12} P_{l_1}''(\cos \theta_{12}) \right) \right\} \quad (43)$$

où A_1 , A_2 et A_{12} sont les trois fonctions angulaires :

$$A_1 = 3 \cos^2 \theta_1 - 1, \quad A_2 = 3 \cos^2 \theta_2 - 1, \quad A_{12} = 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \cos \theta_{12}. \quad (44)$$

Une analyse détaillée de l'expression (43) montre qu'elle peut toujours s'écrire sous la forme :

$$F = r_1^2 A_1 G_1(r_1, r_2, \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) + r_2^2 A_2 G_2(r_1, r_2, \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2) + r_1 r_2 A_{12} G_{12}(r_1, r_2, \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2). \quad (45)$$

En effet, pour $l_1 = 1$, le polynôme P_1' est constant, le polynôme P_1'' est nul, et le produit des fonctions radiales hydrogénoïdes contient le terme $r_1 r_2$. Pour $l_1 \geq 2$, le produit des fonctions radiales contient toujours $r_1^{l_1} r_2^{l_1}$ et P_1' et P_1'' sont des polynômes de degré $l_1 - 1$ et $l_1 - 2$.

Pour obtenir la forme générale des états D^e et obtenir la factorisation de leur fonctions radiales, il suffit de développer les trois fonctions angulaires A_1 , A_2 et A_{12} sur les trois directions angulaires $|0\rangle^e$, $|1\rangle^e$ et $|2\rangle^e$ données par (36). On obtient :

$$\begin{cases} r_1^2 A_1 &= \frac{8\pi}{\sqrt{10}} \left\{ ((\zeta + R/2)^2 - \rho^2) |0\rangle^e + \sqrt{3}\rho (\zeta + R/2) |1\rangle^e + \sqrt{3}/2 \rho^2 |2\rangle^e \right\} \\ r_2^2 A_2 &= \frac{8\pi}{\sqrt{10}} \left\{ ((\zeta - R/2)^2 - \rho^2) |0\rangle^e + \sqrt{3}\rho (\zeta - R/2) |1\rangle^e + \sqrt{3}/2 \rho^2 |2\rangle^e \right\} \\ r_1 r_2 A_{12} &= \frac{8\pi}{\sqrt{10}} \left\{ (\zeta^2 - R^2/4 - \rho^2/2) |0\rangle^e + \sqrt{3}\rho \zeta |1\rangle^e + \sqrt{3}/2 \rho^2 |2\rangle^e \right\}. \end{cases} \quad (46)$$

En reportant ces relations dans (45), on retrouve la forme générale des états D^e , et on obtient la forme de la factorisation des fonctions radiales F_0 , F_1 et F_2 qu'on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} F_0 \\ F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\zeta + R/2)^2 - \rho^2 & (\zeta - R/2)^2 - \rho^2 & \zeta^2 - R^2/4 - \rho^2/2 \\ \sqrt{3}\rho (\zeta + R/2) & \sqrt{3}\rho (\zeta - R/2) & \sqrt{3}\rho \zeta \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \rho^2 & \frac{\sqrt{3}}{2} \rho^2 & \frac{\sqrt{3}}{2} \rho^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \\ G_{12} \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Les fonctions radiales G_1 , G_2 et G_3 ont des expressions qui, en coordonnées périmétriques, sont le produit d'un polynôme par une exponentielle décroissante.

B.2.2 Couplage $(l_1, l_1 + 2)$

Les coefficients de Clebsch Gordan de la formule (24) sont dans ce cas :

$$\begin{aligned} \langle l_1, l_1 + 2, m_1, -m_1 | 2, 0 \rangle &= (-1)^{l_1 + m_1} 3\sqrt{2} \sqrt{\frac{(2l_1)!}{(2l_1 + 5)!}} \\ &\quad \sqrt{(l_1 - m_1 + 2)(l_1 - m_1 + 1)(l_1 + m_1 + 2)(l_1 + m_1 + 1)} \end{aligned} \quad (48)$$

L'écriture de la fonction d'onde fait apparaître un formule de somme de fonctions de Legendre contenant des produits de la forme $P_{l_1}^m P_{l_1+2}^m$. Il est possible de se ramener à des expressions impliquant des produits de fonctions de Legendre de même indice l en utilisant la formule de récurrence des fonctions de Legendre :

$$(l - m + 2)P_{l+2}^m(u) = (2l + 3)uP_{l+1}^m(u) - (l + m + 1)P_l^m(u), \quad (49)$$

ainsi que la relation récurro-différentielle :

$$(l+1-m)P_{l+1}^m(\cos\theta_1) = (l+1)\cos\theta_1 P_l^m(\cos\theta_1) + \sin\theta_1 \frac{d}{d\theta_1} P_l^m(\cos\theta_1). \quad (50)$$

En conduisant les calculs comme pour le couplage (l_1, l_1) , on arrive à l'expression de la fonction d'onde :

$$\begin{aligned} F = & C R_{n_1}^{l_1}(r_1) R_{n_1}^{l_1+2}(r_2) \\ & \left\{ A_1 \left(\frac{(2l_1+3)(l_1+1)}{3} P_{l_1}(\cos\theta_{12}) + \frac{(2l_1+3)}{3} \cos\theta_{12} P'_{l_1}(\cos\theta_{12}) + \frac{1}{3} P''_{l_1}(\cos\theta_{12}) \right) \right. \\ & \left. + A_2 \left(\frac{1}{3} P''_{l_1}(\cos\theta_{12}) \right) + A_{12} \left(-\frac{2l_1+4}{3} P'_{l_1}(\cos\theta_{12}) - \frac{2}{3} \cos\theta_{12} P''_{l_1}(\cos\theta_{12}) \right) \right\} \quad (51) \end{aligned}$$

où

$$C = (-1)^{l_1} 2\sqrt{3} \sqrt{\frac{2l_1!}{(2l_1+5)!}} \frac{\sqrt{(2l_1+1)(2l_1+3)}}{4\pi} \quad (52)$$

Dans ce cas encore, l'expression (51) montre que la fonction d'onde admet un développement de la forme (45). Elle peut donc se factoriser comme dans le cas du couplage (l_1, l_1) avec le changement de fonctions (47).

B.3 Conclusion

L'intérêt de la factorisation obtenue ici pour les états P^e et D^e est double. D'une part, par un calcul fastidieux, on peut vérifier que les factorisations introduites permettent de compenser exactement les termes centrifuges des termes cinétiques du hamiltonien du problème à trois corps. D'autre part, la factorisation montre que les nouvelles fonctions radiales ont des expressions simples en coordonnées périmétriques.

Références

- [1] S. T. Cundiff, J. Ye, J. L. Hall, Rev. Sc. Instr. **71**, 3749 (2001).
- [2] A. Clairon, B. Dahmani, A. Filimon, J. Rutman, IEEE Trans. Inst.Meas. **34**, 265 (1985); A. Clairon, B. Dahmani, O. Acef, M. Granveaud, Y.S. Domnin, S.B. Pouchkine, V.M. Tatarenkov, R. Felder, Metrologia **25**, 9 (1988).
- [3] O. Acef, J.J. Zondy, M. Abed, D.G. Rovera, A.H. Gerard, A. Clairon, P. Laurent, Y. Millerioux, P. Juncar, Optics Comm. **97**, 29 (1993).
- [4] F. Nez, M.D. Plimmer, S. Bourzeix, L. Julien, F. Biraben, R.Felder, O. Acef, J.J. Zondy, P. Laurent, A. Clairon, M. Abed, Y. Millerioux, P. Juncar, Phys. Rev. Lett. **69**, 2326 (1992).
- [5] ISO guide 30 :1992, Organisation internationale de normalisation, <http://www.iso.org>; <http://www.bnm.fr/mesure-metrologie/me.lexique.htm>.
- [6] J. Vanier, C. Audouin, *The quantum physics of atomic frequency standards*, Ed. Adam Hilger (Bristol 1989).
- [7] F. Biraben, M. Inguscio, F. Marin, F. Pavone, Laser Physics **4**, 349 (1994).
- [8] F. Nez, F. Biraben, R. Felder, Y. Millerioux, Optics Comm. **102**, 432 (1993).
- [9] D. Touahri, Thèse de l'Université Paris XI.
- [10] D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, J.-J. Zondy, R. Felder, L. Hilico, B. de Beauvoir, F. Biraben, F. Nez, Optics Comm. **133**, 471 (1997).
- [11] L. Hilico, D. Touahri, F. Nez, A. Clairon, Rev. Sc. Instr. **65**, 3628 (1994).
- [12] CIPM, Rapport sur la 86^{ème} réunion, BIPM septembre 1997.
- [13] D.G. Rovera, O. Acef, IEEE Trans. Inst. Meas. **48**, 571 (1999).
- [14] S.A. Diddams, D.J. Jones, J. Ye, S.T. Cundiff, J. L. Hall, J.K. Ranka, R.S. Windeler, R. Holzwarth, T. Udem, T.W. Hänsch, Phys. Rev. Lett. **84**, 5102 (2000).
- [15] J.M. Bernard, A.A. Madej, K.J. Siemsen, L. Marmet, C. Latrasse, D. Touahri, M. Poulin, M. Allard, M. Têtu, Optics Comm. **173**, 357 (2000).
- [16] G. D. Rovera, J.-P. Wallerand, F. Ducos, J.-J. Zondy, O. Acef, J.C. Knight, P. St. J. Russel, Conf. CPEM 2002, Ottawa.
- [17] B. de Beauvoir, F. Nez, L. Julien, B. Cagnac, F. Biraben, D. Touahri, L. Hilico, O. Acef, A. Clairon, J.J. Zondy, Physical Review Letters **78**, p 440, 01/1997.
- [18] C. Schwob, L. Jozefowski, B. de Beauvoir, L. Hilico, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, Phys. Rev. Lett. **82**, 4960 (1999).
- [19] Y.-W. Liu, P.E.G. Baird, Appl.Phys. B **71**, 567 (2000).
- [20] L. Hilico, R. Felder, D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, F. Biraben, Eur. Phys. J. AP **4**, 219 (1998).
- [21] M. Poulin, C. Latrasse, D. Touahri, M. Têtu, Optics Communications **207**, 233 (2002).
- [22] R. Wynands, T. Mukai, T.W. Hänsch, Optics Letters **17**, 1749 (1992).
- [23] B. de Beauvoir, F. Nez, L. Hilico, L. Julien, F. Biraben, B. Cagnac, J.J. Zondy, D. Touahri, O. Acef, A. Clairon, Eur. Phys. J. D. **1**, 227 (1998).

- [24] Michel Girard, *Boucles à verrouillage de phase*. McGraw Hill (Paris 1991).
- [25] M.L. Heger, Lick Observatory Bull. **10**, 146 (1922).
- [26] A. Leger, J.L. Puget, Astronomy and Astrophysics **137**, 5 (1984).
- [27] F. Salama, G.A. Galazutdinov, J. Krelowski, L.J. Allamandola, F.A. Musaev, Astrophysical Journal **526**, 265 (1999).
- [28] Spectrochimica Acta **57**, (2001).
- [29] A. Léger, L. d'Hédencourt, D. Défourneau, Astron. Astrophys. **293**, L53 (1995).
- [30] C. Moutou, L. Verstraete, P. Bréchnignac, S. Priccirillo, A. Léger, Astron. Astrophys. **319**, 331 (1997); P. Bréchnignac, T. Pino, Astron. Astrophys. **343**, L49 (1999); P. Bréchnignac, T. Pino, N. Boudin, Spectrochimica Acta **57**, 745 (2001).
- [31] D. Romanini, L. Biennier, F. Salama, A. Kachanov, L. J. Allamandola, F. Stoeckel, Chem. Phys. Lett. **303**, 165 (1999).
- [32] W. H. Wing, G. A. Ruff, W. E. Lamb, J. J. Spezeski, Phys. Rev. Lett. **36**, 1488 (1976).
- [33] T. Beier, H. Haffner, N. Hermanspahn, S.G. Karshenboim, H. J. Kluge, W. Quint, S. Stahl, J. Verdu, G. Werth, Phys. Rev. Lett. **88**, 011603 (2002).
- [34] Benoît Grémaud, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, (1997). *Problème Coulombien à trois corps en mécanique quantique*.
- [35] R. Püttner, B. Grémaud, D. Delande, M. Domke, M. Martins, A.S. Schlachter, G. Kaindl, Phys. Rev. Lett. **86**, 3747 (2001).
- [36] B. Grémaud, D. Delande, N. Billy, J. Phys. B **31**, 383 (1998).
- [37] R. E. Moss, Molec. Phys. **80**, 1541 (1993).
- [38] A. S. Coolidge, H. M. James, Physical Review **51**, 855 (1937).
- [39] J. Ackermann, J. Shertzer, Phys. Rev. A **54**, 365 (1996); J. Ackermann, Phys. Rev. A **57**, 4201 (1998).
- [40] R.G. Grimes, J.G. Lewis and H.D. Simon, SIAM J. Matrix Anal. Appl. **15**, 228 (1994); B.N. Parlett, D.S. Scott, Mathematics of Computation **33**, 217 (1979).
- [41] J. Carbonell, R. Lazauskas, D. Delande, L. Hilico, S. Kılıç, soumis à Phys. Rev. Lett.
- [42] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud, D. Delande, Eur. Phys. JD **12**, 449 (2000).
- [43] D. Wintgen, D. Delande, J. Phys. B **26**, L399 (1993).
- [44] A.K. Bhatia, Phys. Rev. A **6**, 2498 (1972); A.K. Bhatia, A. Temkin, Rev. Mod. Phys. **36**, 1050 (1964).
- [45] E. A. Hylleras, Z. Physik **54**, 347 (1929).
- [46] C. L. Pekeris, Physical Review **112**, 1649 (1958).
- [47] C. L. Pekeris, Physical Review **115**, 1216 (1959).
- [48] K. Frankowski, C. L. Pekeris, Physical Review **146**, 46 (1966).
- [49] H.A. Bethe, E.E. Salpeter, *Quantum mechanics of one and two electron atoms*, Ed. Springer Verlag, (Berlin 1957).
- [50] T. K. Rebane, A. V. Filinsky, Physics of Atomic Nuclei **60**, 1816 (1997).

- [51] F. Arias de Saavedra, E. Buendía, F. J. Gálvez, A. Sarsa, Eur. Phys. JD **13**, 201 (2001).
- [52] M. Abramovitz, I.A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, (Dover, New York, 1972).
- [53] R. E. Moss, Molec. Phys. **78**, 371 (1993)
- [54] R. E. Moss, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 3851 (1993).
- [55] D. M. Bishop, L. M. Cheung, Advances in quantum chemistry **12**, Academic Press, (1980).
- [56] L. Wolniewicz, J. D. Poll, J. Chem. Phys. **73**, 6225 (1980) ; L. Wolniewicz, J. D. Poll, Molec. Phys. **59**, 953 (1986) ; L. Wolniewicz, T. Orlikowski, Molec. Phys. **74**, 103 (1991).
- [57] A. K. Bhatia, Phys. Rev. A **58**, 2787 (1998).
- [58] A. M. Frolov, Phys. Rev. A **57**, 2436 (1998).
- [59] J. M. Taylor, Zong-Chao Yan, A. Dalgarno, J. F. Babb, Molec. Phys. **97**, 1 (1999).
- [60] R. E. Moss, J. Phys. B **32**, L89 (1999).
- [61] G.W.F. Drake, Phys. Scr. T **83**, 83 (1999).
- [62] V.I. Korobov, Phys. Rev. A **61**, 064503 (2000).
- [63] B. Cagnac, G. Grynberg, F. Biraben, J. Phys. France **34**, 845, (1973).
- [64] L. Hilico, N. Billy, B. Grémaud, D. Delande, J. Phys. B **34**, 1 (2001).
- [65] Y. Weijun, R. Alheit, G. Werth, Z. Phys. D **28**, 87 (1993).
- [66] J. Shertzer, C.H. Greene, Phys.Rev. A **58**, 1082, (1998).
- [67] A. K. Bathia, R. J. Drachman, Phys. Rev. A **59**, 205, (1999).
- [68] R. E. Moss, Phys. Rev. A **58**, 4447, (1998).
- [69] J. M. Taylor, A. Dalgarno, J. F. Babb, Phys. Rev. A **60**, R2630, (1999).
- [70] R. E. Moss, Chem. Phys. Lett. **311**, 231, (1999).
- [71] P. L. Jacobson, D. S. Fisher, C. W. Fehrenbach, W. G. Sturru, S. R. Lundeen, Phys. Rev. A **56**, R4361 (1997) and Phys. Rev. A **57**, 4065 (1998).
- [72] V.I. Korobov, Phys. Rev. A **63**, 044501 (2001).
- [73] R. E. Moss, Phys. Rev. A **61**, 040501 (2000).
- [74] R. E. Moss, L. Valenzano, soumis.
- [75] D. Taqqu, F. Biraben, C. A. N. Conde, T. W. Hansch, F. J. Hartmann, P. Hauser, P. Indelicato, P. Knowles, F. Kottmann, F. Mulhauser, C. Petitjean, R. Pohl, P. Rabinowitz, R. Rosenfelder, J. M. F. Santos, W. Schott, L. M. Simons, J. Veloso, Hyperfine Interactions **119**, 311 (1999).
- [76] E. Vesman, Sov. Phys. JETP Lett. **5**, 91 (1967).
- [77] S.E. Jones *et Al*, Phys. Rev. Lett. **56**, 588 (1986).
- [78] W.H. Breunlich *et Al*, Phys. Rev. Lett. **58**, 329 (1987).
- [79] W. Kolos, C.C.J. Roothaan, R.A. Sack, Rev. Mod. Phys. **32**, 178 (1960).
- [80] B.P. Carter, Phys. Rev. **141**, 863 (1966) ; **165** , 139 (1968).

- [81] K. Szalewicz, H.J. Monkhorst, W. Kolos, A. Scrinzi, Phys. Rev. A **36**, R5494 (1987).
- [82] I. Shimamura, Phys. Rev. A **40**, 4863 (1989).
- [83] J. Wallenius, M. Kamimura, Hyperfine Interactions **101/102**, 319 (1996).
- [84] Y. K. Ho, A. K. Bhatia, Phys. Rev. A **44**, 2890 (1991) ; Y. K. Ho, A. K. Bhatia, Phys. Rev. A **44**, 2895 (1991) ; A. K. Bhatia, Y. K. Ho, Phys. Rev. A **50**, 4886 (1994).
- [85] V.I. Korobov, Hyperfine Interactions **101/102**, 307 (1996).
- [86] S. Jonsell, J. Wallenius, P. Froelich, Phys. Rev. A **59**, 3440 (1999).
- [87] E. Balslev, J.M. Combes, Commun. Math. Phys. **22**, 280 (1971).
- [88] WQ.P. Reinhardt, Ann. Rev. Phys. Chem. **33**, 223-255 (1982).
- [89] Y.K. Ho, Physics Reports **99**, 1-68 (1983).
- [90] N. Moiseyev, Physics Reports **302**, 211-293 (1998).
- [91] P.J. Mohr, B.N. Taylor, Journ. of phys. and Chem. Reference Data, **28**, 1713 (1999).
- [92] P. M. Morse, H. Feshbach, *Methods of theoretical physics*, Ed. McGraw-Hill, (New York 1953). Tome I et II.
- [93] L. Landau, E. Lifchitz, *Quantum Mechanics*, Ed. MIR, (Moscow 1966).
- [94] Randolph Pohl, Dipl. Phys. München, Diss. ETH n° 14096 (2001).
- [95] M. A. Lampert, Phys. Rev. Lett. **1**, 450 (1958).
- [96] A.I. Bobrysheva, M.V. Grodetskii ,V.T. Zyukov, J. Phys. C **16**, 5723 (1983).
- [97] B. Stébé, A. Ainane, Superlattices Microstruct. **5**, 545 (1989).
- [98] K. Kheng, R. T. Cox, Y. Merle d'Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar, S. Tatarenko, Phys. Rev. Lett. **71**, 1752 (1993).
- [99] A. Thilagam, Phys. Rev. B **55**, 7804 (1997).
- [100] B. Stébé, A. Ainane and F. Dujardin, J. Phys. Condens. Matter **8**, 5383 (1996).
- [101] D.M. Whittaker, A.J. Shields, Phys. Rev. B **56**, 15185 (1997).
- [102] J-L. Zhu, J-J. Xiong, Phys. Rev. B **41**, 12274 (1990).
- [103] B. Eckhardt, K. Sacha, Europhys. Lett. **56**, 651 (2001).
- [104] R.F. Stebbings, F.B. Dunning, *Rydberg states of atoms and molecules*, Ed. Cambridge University Press, (London 1983).
- [105] M.J. Englefield, *Group theory and the Coulomb problem*, Ed. Wiley, (New York 1972).
- [106] L. Hilico, B. Grémaud, T. Jonckheere, N. Billy, D. Delande, Phys. Rev. A. **66**, 022101 (2002).
- [107] S.W. Allendorf, A. Szöke, Phys. Rev. A **44**, 518 (1991).
- [108] D. L. Farnham, R. S. Van Dyck, P. B. Schwinberg, Phys. Rev. Lett. **75**, 3598 (1995).
- [109] A. D. J. Critchley, A. N. Hughes, I. McNab, Phys. Rev. Lett. **86**, 1725 (2001).
- [110] C. A. Leach, R. E. Moss, Ann. Rev. Phys. Chem. **46**, 55 (1995).
- [111] H. Haffner, T. Beier, N. Hermanspahn, H-J Kluge, W. Quint, S. Tahl, J. Verdu, G. Werth, Phys. Rev. Lett. **85**, 5308 (2000).
- [112] voir [http ://www.exphy.uni-duesseldorf.de](http://www.exphy.uni-duesseldorf.de)
- [113] B. R. Judd, *Angular momentum theory for diatomic molecules*, Ed. Academic Press, (New York 1975).
- [114] A. Messiah, *Mécanique Quantique, Tome II*, Ed. Dunod, (Paris1964).